

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉLECTRODÉPOSITION PULSÉE D'UNE ÉLECTRODE DE SULFURE DE  
COBALT POUR APPLICATION DANS UNE CELLULE SOLAIRE À PIGMENT  
PHOTOSENSIBLE

MÉMOIRE  
PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR  
CAROLINE SAUVÉ

FÉVRIER 2017

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, Professeur Benoît Marsan, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Il m'a permis de progresser académiquement et humainement. J'ai beaucoup apprécié son aide scientifique. Il m'a apporté beaucoup de soutien et je le remercie de m'avoir fait confiance.

Je remercie également Hayet Cherfouh pour ses bonnes idées et pour m'avoir aidée à faire avancer le projet, puis Dihourahouni Tountian pour m'avoir formée au début du projet. Également, j'ai passé de très bons moments dans le laboratoire du professeur Marsan grâce à mes collègues, soit Mary Hanna, Pierre-Michel Jalbert, Hayet Cherfouh, Sana Dhaybi et Ammar Boussaid.

J'aimerais également remercier Professeur George Demopoulos, Nima Parsi Benekohal et Amrita Yasin pour leur accueil dans leur laboratoire de l'Université McGill et pour m'avoir aidée avec différentes manipulations. Je remercie les professionnels qui m'ont aidée dans les différentes analyses essentielles à l'avancement du projet, Dr. Pascale Chevallier (ULaval) et Samir Elouatik (UdeM). Aussi, je remercie Menouer Saidini pour les formations et son aide professionnel.

Finalement, je voudrais remercier ma famille pour leur soutien et leurs encouragements pendant mes études.

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	x
RÉSUMÉ .....	xii
CHAPITRE I	
INTRODUCTION .....	1
1.1 Problèmes environnementaux.....	1
1.2 Énergies vertes.....	5
1.3 Les piles solaires.....	7
1.4 Quelques notions sur les semi-conducteurs.....	9
1.5 Piles solaires à jonction solide.....	11
1.6 Cellules photovoltaïques électrochimiques .....	14
1.7 Piles solaires organiques.....	16
1.8 Cellules solaires à pigment photosensible (cellule Grätzel).....	17
1.8.1 Les semi-conducteurs.....	20
1.8.2 Les colorants .....	22
1.8.3 Les électrolytes.....	24
1.8.4 Les contre-électrodes .....	26
1.9 Méthodes de dépôt des contre-électrodes de sulfure de cobalt.....	29
1.10 Objectifs de la recherche .....	33
CHAPITRE II	
MATÉRIEL ET MÉTHODES	
2.1 Préparation du matériel pour la dépôt.....	34
2.2 Préparation des électrodes de sulfure de cobalt.....	35
2.3 Préparation de la solution électrolytique pour l'analyse électrochimique des électrodes de CoS/FTO.....	37



2.4	Montage de la cellule électrochimique pour les caractérisations électrochimiques .....	38
2.5	Préparation de la photoanode pour la cellule solaire à pigment photosensible ..	38
2.6	Assemblage et caractérisation de la cellule solaire .....	40
2.7	Techniques de caractérisations électrochimiques .....	41
2.7.1	Voltampérométrie cyclique .....	42
2.7.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	48
2.8	Technique de caractérisation de surface .....	55
2.8.1	Spectroscopie du photoélectron X (XPS) .....	55
2.9	Technique de caractérisation de volume .....	57
2.9.1	Spectroscopie Raman .....	57
2.10	Technique de caractérisation optique .....	59
2.10.1	Spectroscopie d'absorption UV-Visible .....	59
CHAPITRE III		
ARTICLE SCIENTIFIQUE .....		61
3.1	Abstract .....	63
3.2	Introduction .....	64
3.3	Experimental .....	68
3.3.1	Electrodeposition of cobalt sulfide electrodes .....	68
3.3.2	Characterization of the electrodes .....	70
3.3.2.1	Surface and bulk characterization of the deposited films .....	70
3.3.2.2	Electrochemical properties of the deposited films .....	71
3.3.3	Assembling of dye-sensitized solar cells (DSSCs) .....	72
3.3.4	Characterization of DSSCs .....	73
3.4	Results and Discussion .....	74
3.4.1	Surface chemical analysis of the deposited films .....	74
3.4.2	Bulk chemical analysis of the deposited films .....	78
3.4.3	Optical properties (transparency) of the deposited films .....	82
3.4.4	Electrocatalytic activity of the deposited films .....	84
3.4.5	Characterization of the solar cells .....	90

3.5	Conclusion .....	98
3.6	Acknowledgments .....	99
3.7	References .....	100
CHAPITRE IV		
	CONCLUSION .....	104
4.1	Travaux Futurs.....	106
	BIBLIOGRAPHIE .....	107

## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Production de gaz à effet de serre au Canada selon les différents secteurs d'activité en 2012 <sup>1</sup> .....	2
1.2 Consommation énergétique mondiale d'énergie primaire <sup>4</sup> .....	4
1.3 Rendement de conversion d'énergie des différents types de cellules solaires certifié par le <i>National Renewable Energy Laboratory</i> <sup>16</sup> (NREL) .....	9
1.4 Position du niveau de Fermi ( $E_F$ ) (a) dans un semi-conducteur intrinsèque, (b) dans un semi-conducteur extrinsèque de type $n$ et (c) dans un semi-conducteur extrinsèque de type $p$ <sup>17</sup> . CB : bande de conduction; VB : bande de valence .....	10
1.5 Représentation des bandes de valence et de conduction pour différents matériaux: (a) isolant, (b) conducteur électrique, et (c) semi-conducteur <sup>18</sup> .....	11
1.6 Schéma d'une cellule solaire à jonction solide ( $p-n$ ) <sup>19</sup> .....	12
1.7 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque électrochimique utilisant un semi-conducteur de type $n$ <sup>25</sup> .....	15
1.8 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à pigment photosensible typique. ....	19
1.9 Mécanismes de transfert de charge possibles dans une cellule solaire à pigment photosensible <sup>33</sup> .....	20
1.10 Complexes de ruthénium couramment utilisés comme colorant dans les cellules solaires <sup>36</sup> .....	23
1.11 Réaction chimique pour la formation d'un film de CoS par déposition chimique (croissance en solution) <sup>80</sup> .....	30
2.1 Schéma de la cellule électrochimique employée pour la déposition du sulfure de cobalt sur un substrat de verre/FTO. ....	35

2.2	Représentation graphique typique de l'électrodéposition pulsée: potentiel (V vs Ag/AgCl) en fonction du temps (sec). ....	36
2.3	Composantes d'une cellule solaire à pigment photosensible (DSSC). ....	41
2.4	Représentation simplifiée d'un potentiostat relié à un système électrochimique à trois électrodes. $V_m$ représente la valeur du potentiel imposé à l'électrode de travail (ET). ER: électrode de référence ; CE: contre-électrode. <sup>88</sup> .....	42
2.5	Variation du potentiel en fonction du temps lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique <sup>89</sup> .....	43
2.6	Voltampérogramme cyclique d'une électrode de platine (ET) dans une solution aqueuse de $K_3Fe(CN)_6$ contenant l'électrolyte support $KNO_3$ , à une vitesse de balayage de 50 mV/s <sup>89</sup> .....	44
2.7	Exemple de voltampérogramme cyclique pour un condensateur <sup>90</sup> .....	46
2.8	Représentation de la partie linéaire dans la relation entre le potentiel et le courant dans une expérience de spectroscopie d'impédance. Les paramètres sont définis dans le texte <sup>93</sup> .....	49
2.9	Représentation d'un circuit électrique équivalent à une résistance ( $R_s$ ) de 100 $\Omega$ en série avec une capacité (C) dans un diagramme de Nyquist. $\omega$ représente la fréquence angulaire qui augmente lorsque l'on s'approche de l'axe des $Z_{Re}$ <sup>94</sup> .....	50
2.10	Représentation d'un circuit électrique équivalent à une résistance ( $R_p$ ) de 100 $\Omega$ en parallèle avec une capacité (C) dans un diagramme de Nyquist. $\omega$ représente la fréquence angulaire qui augmente lorsque l'on se rapproche de l'axe des $Z_{Im}$ <sup>94</sup> .....	51
2.11	Représentation d'un circuit électrique équivalent généralement utilisé pour expliquer l'impédance d'un système électrochimique. $R_\Omega$ est la résistance en série, $R_{ct}$ est la résistance en parallèle (transfert de charge) et $C_d$ est la capacité de la double couche électrique <sup>94</sup> .....	52
2.12	Diagramme de Nyquist associé à une résistance en série ( $R_\Omega$ ) avec un module constitué d'une capacité ( $C_d$ ) et d'une résistance en parallèle ( $R_{ct}$ ). $\omega$ représente la fréquence angulaire qui augmente lorsque l'on se rapproche de l'axe des $Z_{Im}$ <sup>94</sup> .....	52
2.13	Diagramme de Nyquist associé à une résistance en série ( $R_\Omega$ ) avec un module constitué d'une capacité (C) en parallèle avec une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et une impédance de Warburg ( $Z_w$ ) <sup>94</sup> .....	53

2.14	(a) Représentation du circuit électrique équivalent d'une cellule solaire à pigment photosensible avec une résistance ( $R_1$ ) en série avec deux circuits RC en parallèle ( $R_2C_2$ et $R_3C_3$ ), et (b) représentation du circuit électrique dans un diagramme de Nyquist <sup>95</sup> .....	55
2.15	Représentation des niveaux d'énergie impliqués lors des phénomènes d'absorption et d'émission <sup>100</sup> .....	60
3.1	Pulsed electrodeposition scheme for the preparation of cobalt sulfide electrodes. In this example, the pulse and pause times were set at 1 sec. <i>Deposition time (sec) = number of cycles x (pulse time + pause time)</i> .....	69
3.2	XPS spectrum of (a) cobalt Co 2p level, and (b) sulfur S 2p level for cobalt sulfide thin films prepared by a pulsed electrodeposition method. Experimental conditions: pH of solution: 9, with 600 cycles of pulse (-1.0 V vs Ag/AgCl for 1 s) and pause (open-circuit for 1 s); total deposition time: 20 min. ....	75
3.3	Raman spectrum of cobalt sulfide electrode prepared by pulsed electrodeposition. Experimental conditions: pH of solution: 9, with 600 cycles of pulse (1 s at -1.0 V vs Ag/AgCl) and pause (1 s at open-circuit potential); total deposition time: 20 min. ....	79
3.4	Transmittance of the cobalt sulfide films prepared at different: (a) pH (900 cycles of deposition with pulse and pause times of 1 s: 30 min of deposition), (b) times of deposition (pH 9 and 1 s of pulse and pause times), (c) pause times (pH 9, 900 cycles with a pulse time of 1 s), and (d) pulse times (pH 9, 900 cycles with a pause time of 3 s). ....	83
3.5	Structure of the redox species and reactions involved during the cyclic voltammetry experiments. $T_2$ : disulfide di-5-(1-methyltetrazole); $T^-$ : 5-mercapto-1-methyltetrazolate ion. ....	85
3.6	Cyclic voltammograms (50 mV/s) of cobalt sulfide/FTO electrodes obtained at different: (a) pH (900 cycles of deposition with pulse and pause times of 1 s: 30 min of deposition), (b) times of deposition (pH 9 and 1 s of pulse and pause times), (c) pause times (pH 9, 900 cycles with a pulse time of 1 s), and (d) pulse times (pH 9, 900 cycles with a pause time of 3 s). Electrolytic medium: 20 mM $T_2$ and 200 mM TBAP in 60/40 % v/v DMF/DMSO.....	87
3.7	(a) Electrical equivalent circuit model for a DSSC without the Warburg impedance, (b) Nyquist diagram corresponding to this equivalent circuit, and (c) experimental Nyquist diagram registered for the electrode	

	obtained at pH 9 after 450 cycles of deposition with 1 s of pulse and pause times.....	92
3.8	Current density-potential curves of DSSCs with various cobalt sulfide/FTO counter electrodes, obtained at 1 sun. The illuminated surface area is 0.185 cm <sup>2</sup> . The electrode deposition parameters are described in Table 3.6.....	96

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
Table 3.1 XPS data obtained from the deconvolution of the Co 2p <sub>3/2</sub> level of cobalt sulfide thin films prepared by pulsed electrodeposition under various experimental conditions. pH of solution: 9, pulse potential: -1,0 V vs Ag/AgCl, and pause potential: open-circuit. ....	77
Table 3.2 XPS data obtained from the deconvolution of the S 2p <sub>3/2</sub> level of cobalt sulfide thin films prepared by pulsed electrodeposition under various experimental conditions. pH of solution: 9, pulse potential: -1.0 V vs Ag/AgCl, and pause potential: open-circuit. ....	78
Table 3.3 Raman data for different cobalt sulfide electrodes prepared by pulsed electrodeposition under various experimental conditions. pH of solution: 9, pulse potential: -1.0 V vs Ag/AgCl, and pause potential: open-circuit. ....	81
Table 3.4 Reduction peak parameters determined from the cyclic voltammograms presented in Figure 3.6. ....	89
Table 3.5 Double-layer capacitance (C <sub>dl</sub> ) of the deposited films as determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). ....	90
Table 3.6 Electrochemical impedance spectroscopy parameters of DSSCs using several cobalt sulfide/FTO counter electrodes, obtained at 1 sun (100 mW cm <sup>-2</sup> , AM 1.5G). ....	93
Table 3.7 Photovoltaic parameters of DSSCs containing various cobalt sulfide/FTO counter electrodes. ....	97

## RÉSUMÉ

La demande énergétique à travers le monde est grandissante et il serait souhaitable de développer les énergies vertes comme les cellules solaires pour combler cette demande. Les cellules solaires convertissent directement l'énergie du soleil en énergie électrique. Plusieurs types de cellules ont été développés au cours des années, mais dans ce travail, ce sont principalement les cellules solaires à pigment photosensible qui seront abordées. Ces cellules sont constituées de quatre composantes majeures: un colorant adsorbé sur un matériau semi-conducteur mésoporeux, un milieu électrolytique contenant un médiateur redox et une contre-électrode. Un très grand intérêt est porté aux cellules solaires à pigment photosensible dû à leur bon rendement de conversion d'énergie, leur faible coût de fabrication, leur utilisation efficace en lumière diffuse et leur facilité de production à grande échelle. Malgré ces avantages, le platine utilisé comme contre-électrode dans ces cellules est instable dans le milieu électrolytique à base d'iode typiquement employé, en plus d'être dispendieux. Pour remplacer le platine, une électrode de sulfure de cobalt est développée dans ce travail. Le sulfure de cobalt est un bon catalyseur pour la réduction de l'espèce oxydée contenue dans l'électrolyte; de plus, il est peu dispendieux. La méthode de déposition de ce matériau est l'électrodéposition pulsée. Cette méthode d'électrodéposition, qui est optimisée dans ce travail, est différente des techniques potentiostatiques usuellement utilisées. Plusieurs paramètres ont été variés, tel que le pH de la solution de déposition, le temps de déposition, le temps de pulse et le temps de pause. L'électrodéposition pulsée des films de  $\text{Co}_x\text{S}_y$  (composition déterminée par la spectroscopie Raman et la spectroscopie du photoélectron X) sur un verre conducteur est réalisée dans une solution de chlorure de cobalt et de thiourée. Les films déposés à partir d'une solution à pH 9, pendant 900 cycles, avec 1 s de pulse et 3 s de pause, démontrent les meilleures performances électrochimiques par voltampérométrie cyclique. Des cellules solaires ont été fabriquées avec des contre-électrodes de sulfure de cobalt sélectionnées, pour déterminer leurs paramètres électriques et photovoltaïques. Des bons rendements ont été obtenus, ce qui ouvre la porte au développement de ce type d'électrodes pour les cellules solaires.

Mots clés: Cellules solaires à pigment photosensible, contre-électrode, sulfure de cobalt, électrodéposition pulsée.

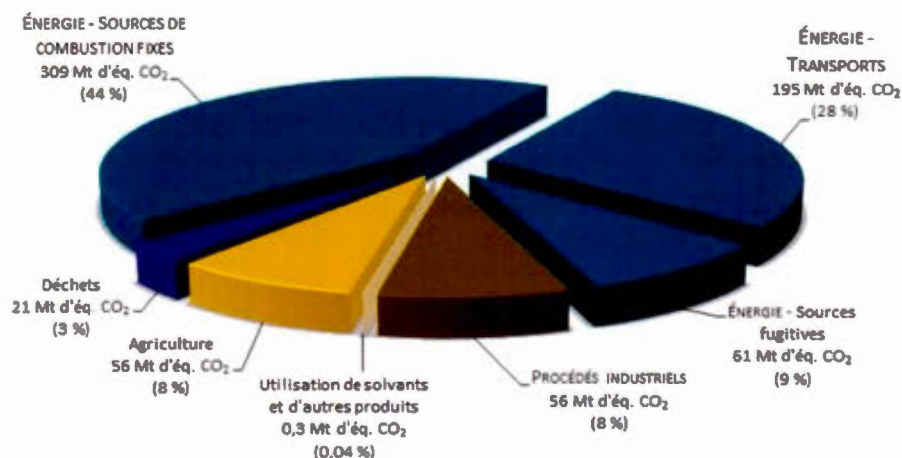


## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

#### 1.1 Problèmes environnementaux

Depuis plusieurs années, le réchauffement climatique est un enjeu majeur à travers le monde. Les scientifiques s'entendent pour dire que les changements climatiques sont dus à l'augmentation du taux de pollution causée en partie par l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre. Cette pollution provient essentiellement de la combustion des différentes sources d'énergie utilisées telles que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Si on se concentre uniquement sur le Canada, en 2014, 732 mégatonnes d'équivalent en dioxyde de carbone ont été émises<sup>1</sup>. Ces émissions de gaz à effet de serre proviennent principalement des secteurs de l'énergie, de l'industrie, de l'agriculture, des déchets domestiques et de l'utilisation des solvants. Contrairement à la croyance populaire, ce n'est pas le secteur de l'industrie qui produit le plus de pollution, mais bien le secteur de l'énergie avec 81% des émissions totales<sup>1</sup>. Le secteur de l'industrie dégage seulement 8% des émissions totales, de même pour le secteur de l'agriculture (8%), alors que 3,04% proviennent des déchets et de l'utilisation des solvants (Figure 1.1). En plus d'être le secteur le plus polluant, l'énergie a connu la plus grande hausse de consommation depuis plusieurs années, soit 21% entre 1990 et 2012<sup>1,2</sup>.

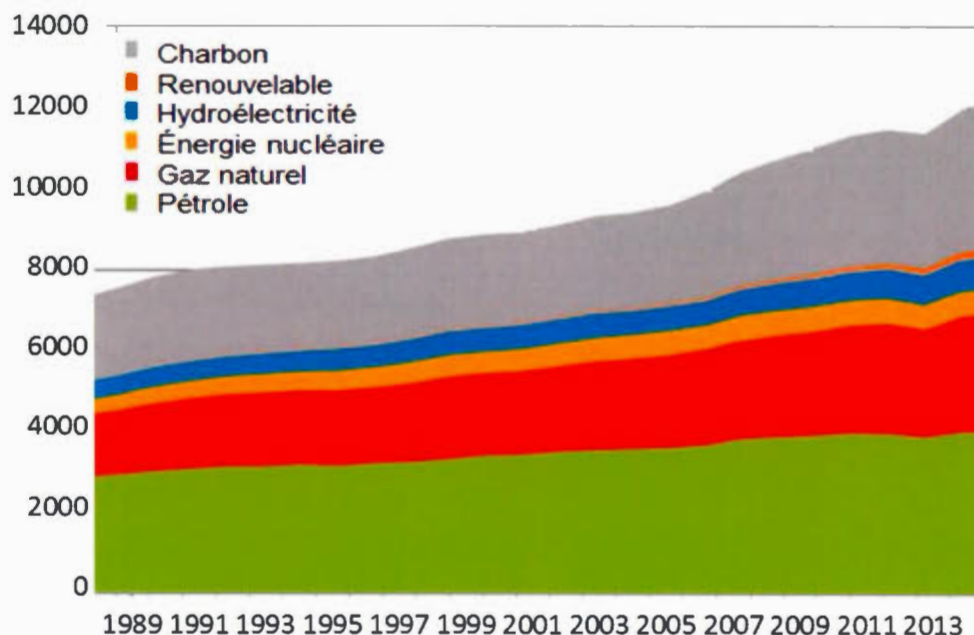


**Figure 1.1** Production de gaz à effet de serre au Canada selon les différents secteurs d'activité en 2012<sup>1</sup>.

Le secteur de l'énergie est principalement constitué du transport, de la production d'électricité et des sources fugitives d'émissions. Le transport est essentiellement lié à la consommation de pétrole par les véhicules motorisés. Il est connu que la combustion du pétrole par le moteur des véhicules produit du carbone, dont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone qui font partie des gaz à effet de serre. Donc, l'utilisation des véhicules motorisés contribue fortement à la production de pollution. Les transports comptent pour 28% des émissions totales du Canada. La production d'électricité est généralement liée aux usines de charbon, au nucléaire, au gaz naturel et pour le Québec, à l'hydroélectricité. Chacune de ces sources d'énergie génère de la pollution. Par contre, uniquement le charbon et le gaz naturel produisent des gaz à effet de serre lors de leur combustion. Alors, en considérant seulement ces deux combustibles fossiles, on obtient 44% des émissions totales. Néanmoins, même si l'énergie nucléaire et l'hydroélectricité ne produisent pas de gaz à effet de serre, ces deux sources d'énergie sont tout de même néfastes pour l'environnement. L'énergie nucléaire produit des déchets radioactifs très dangereux et même des

accidents mortels. Quant à l'hydroélectricité, elle engendre la création de barrages et par le fait même, l'inondation de diverses terres. Aussi, le transport de cette électricité, par les différents réseaux de fils électriques résistifs, engendre de grandes pertes d'énergie. Une plus grande production d'électricité est donc nécessaire pour contrer les pertes. Finalement, les sources fugitives d'émission sont des dégagements de gaz à effet de serre causées par le vieillissement des différents équipements. En effet, des fuites de gaz dans l'environnement peuvent survenir lors des bris ou du mauvais fonctionnement d'équipement technique (tuyaux sous-terrain, pompe mécanique). Cette source d'émission correspond à 9% des émissions totales au Canada<sup>2</sup>.

À travers le monde, l'utilisation des différentes sources d'énergie primaire ressemble à celle du Canada. La consommation du pétrole devient de plus en plus importante pour contrer la hausse de la demande énergétique. C'est le combustible fossile le plus utilisé, il représente 33,1% de la consommation énergétique mondiale. En connaissant les effets néfastes du pétrole sur l'environnement, ce taux élevé de consommation devient inquiétant. En plus du pétrole, le charbon est également une source d'énergie très utilisée. Selon l'agence internationale de l'énergie, le charbon est légèrement inférieur au pétrole avec 30,3% de la consommation mondiale. Donc, en combinant tous les combustibles fossiles dont le pétrole, le charbon et le gaz naturel, il reste très peu de place pour les autres sources d'énergie. De plus, si on ajoute l'énergie nucléaire, qui est encore plus nuisible pour l'environnement que les combustibles fossiles, il reste seulement 7,5% de la consommation mondiale qui est liée à l'hydroélectricité et aux énergies renouvelables. Tel que mentionné précédemment, l'hydroélectricité engendre de la pollution par la création de barrages<sup>3</sup>. Il reste donc très peu d'espace pour les énergies renouvelables comme le démontre la Figure 1.2.



**Figure 1.2** Consommation énergétique mondiale d'énergie primaire en million de tonnes<sup>4</sup>.

La hausse de la consommation énergétique, donc la hausse de la pollution, est engendrée par une augmentation de la demande. Il est prévu que la demande énergétique augmentera de 60% d'ici 2040<sup>5</sup>. Cet accroissement est relié à certains facteurs tels que l'augmentation de la population mondiale et la croissance des pays en voie de développement. Selon les rapports de l'Organisation des Nations unies (ONU), la population mondiale est présentement chiffrée à 7,2 milliards et elle devrait augmenter d'un milliard de personnes au cours des 12 prochaines années. Donc, en 2025, nous devrions être environ 8,1 milliards de personnes sur Terre et 9,6 milliards en 2050. En plus de cette augmentation importante de la population, ce sont les pays en voie de développement qui auront la plus grande croissance démographique, en doublant leur population<sup>5</sup>. Tous ces changements démographiques résulteront donc en une hausse considérable de la demande énergétique. En effet, de

nouvelles industries seront créées, le nombre de véhicules motorisés sur les routes augmentera et la consommation d'électricité sera accrue.

Pour résoudre tous ces problèmes, il a été observé historiquement que des changements dans les habitudes de consommation d'énergie étaient provoqués par l'arrivée des nouvelles technologies et par le changement des priorités et objectifs de la société. Le développement technologique devient alors crucial pour créer de nouvelles habitudes de consommation. Les nouvelles technologies pourraient fournir les moyens nécessaires pour faire ces grands changements dans la consommation et permettre de répondre aux nouvelles cibles de performance environnementale<sup>6</sup>. Donc, pour contrer la hausse de la demande énergétique et diminuer la pollution, il faudrait réduire de façon substantielle l'utilisation des combustibles fossiles. De plus, nous devons tenir compte du fait que l'accessibilité des combustibles fossiles va continuer à diminuer dans les prochaines années à cause de l'épuisement des ressources. Par conséquent, il faudrait mettre l'emphasis sur le développement du marché des énergies vertes et faire augmenter leur importance dans la guerre à la pollution.

## 1.2 Énergies vertes

Il existe plusieurs sources d'énergie considérées vertes. Ces sources d'énergie, en plus d'être meilleures pour l'environnement, permettent d'utiliser des ressources naturelles gratuites et renouvelables qui n'étaient pas encore exploitées. Parmi ces différentes énergies vertes, il y a l'énergie éolienne, la géothermie et l'énergie solaire.

L'énergie éolienne provient d'une transformation de l'énergie mécanique induite par le vent en énergie électrique. En effet, le vent frappant sur les pales de l'éolienne produit un mouvement mécanique qui est lié à un alternateur et celui-ci transforme cette énergie en électricité. Cette énergie est très efficace, mais elle dépend de plusieurs facteurs en plus de causer de la pollution visuelle. La vitesse du vent qui

frappe les pales de l'éolienne doit être minimalement de 12 km/h et maximalement de 90 km/h pour ne pas endommager les pales. Ces facteurs font des éoliennes un moyen quelque peu complexe pour obtenir de l'électricité. Néanmoins, cette énergie reste un moyen écologique d'obtenir de l'électricité en utilisant une source inexploitée et gratuite<sup>7</sup>.

La géothermie utilise l'énergie provenant du sol pour répondre au besoin de chauffage ou de climatisation des bâtiments. En effet, le principe consiste à faire circuler un liquide dans un système souterrain de conduits pour le réchauffer. Ensuite, une thermopompe extrait la chaleur du liquide pour chauffer les habitations<sup>8</sup>. Cette technique de chauffage est efficace pour un petit bâtiment; par contre, la technologie est coûteuse et le retour sur l'investissement est relativement long (10 à 12 ans)<sup>9</sup>.

Finalement, l'énergie solaire consiste à utiliser le soleil pour plusieurs fonctions. Il existe trois façons d'utiliser cette énergie, soit l'énergie solaire passive, l'énergie thermique et l'énergie solaire photovoltaïque. L'énergie solaire passive consiste, tout simplement, à utiliser la lumière du soleil pour éclairer et chauffer les habitations. Donc, les bâtiments sont construits en fonction du soleil pour promouvoir l'éclairage naturel et assurer le réchauffement des murs intérieurs et des planchers considérés comme des masses thermiques qui rediffusent ensuite la chaleur solaire le plus lentement possible. L'énergie solaire thermique, pour sa part, consiste en l'absorption des rayons du soleil par des capteurs thermiques vitrés qui transmettent leur énergie à un réseau de tuyaux de cuivre où circule un fluide caloporteur. Un échangeur de chaleur permet de chauffer de l'eau par exemple. Enfin, l'énergie photovoltaïque est la transformation directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique à l'aide de dispositifs communément appelés piles solaires<sup>10</sup>.



### 1.3 Les piles solaires

En 1839, Edmond Becquerel observa qu'un courant passait entre deux électrodes immergées dans une solution acide lorsque le système était éclairé par le soleil<sup>11</sup>. Cette découverte fut le premier pas vers de grandes avancées technologiques pour les piles solaires. En effet, après cette découverte, l'effet photovoltaïque a été étudié par un très grand nombre de chercheurs. En 1876, les recherches se sont tournées vers le sélénium qui présentait des propriétés photoconductrices; des cellules solaires contenant un film mince de sélénium ont donc été fabriquées<sup>12,13</sup>. Quelques décennies plus tard, en 1941, après plusieurs années de recherche, les premières cellules solaires contenant des semi-conducteurs de silicium ont été fabriquées<sup>14</sup>. Par la suite, les piles solaires ont continué à évoluer considérant que le soleil constitue une source d'énergie puissante, inépuisable et surtout gratuite.

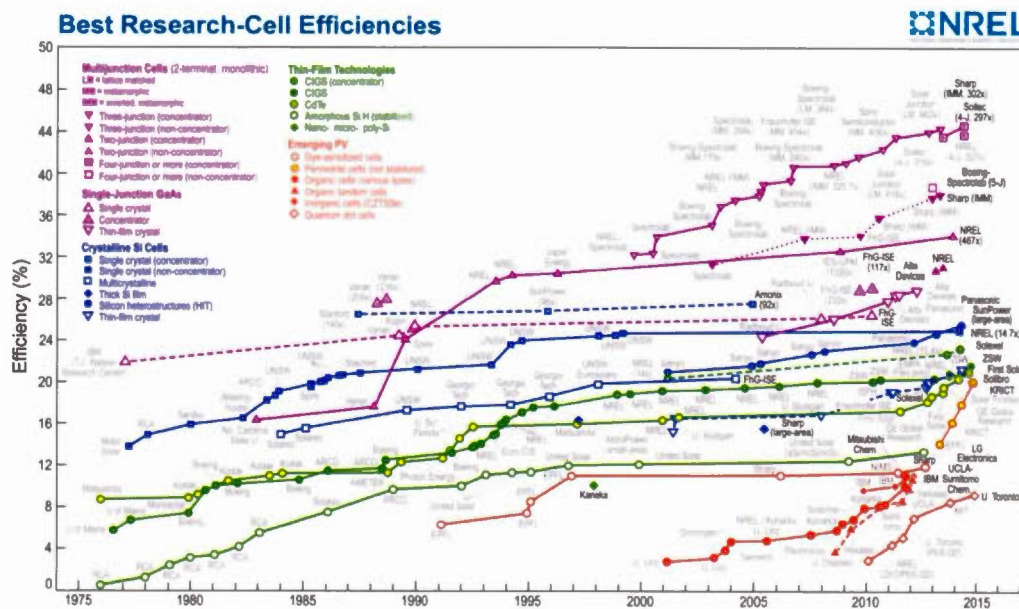
Le soleil fournit à la Terre près de  $3 \times 10^{24}$  joules d'énergie par année, ce qui représente 10 000 fois la demande énergétique mondiale. En couvrant seulement 0,1% de la surface de la Terre avec des piles solaires dont le rendement de conversion est de 10%, on pourrait donc répondre aux besoins énergétiques planétaires<sup>15</sup>. Ces statistiques sont encourageantes pour l'avenir des piles solaires et leurs développements.

Afin d'arriver à développer une pile solaire possédant un rendement de conversion énergétique élevé, plusieurs technologies ont été mises au point. Depuis 1976, un laboratoire national américain, le *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), certifie l'évolution de leur rendement (Figure 1.3). La première génération de cellules est celle à base de silicium cristallin; ces cellules possèdent parmi les meilleurs taux de conversion pour une jonction simple et sans concentrateur de rayons, soit entre 20,4% (multicristallines) et 25,6% (hétérostructure). La deuxième génération

représente les cellules en couches minces; ces cellules peuvent également atteindre de très bons rendements sans concentrateur, entre 13,4% (silicium amorphe stabilisé) et 21,7% (diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium, CIGS). La troisième génération regroupe les cellules solaires issues de technologies émergentes, moins coûteuses, mais moins performantes en général. Par exemple, les cellules à base de points quantiques (« quantum dot ») offrent un rendement maximal certifié de 9,2%, alors que les cellules organiques et à pigment photosensible montrent un rendement d'environ 11 à 12%. Toutefois, dans cette catégorie se trouvent également les cellules à base de perovskite dont les performances ont augmenté de façon remarquable, de 14% en 2013 jusqu'à 20% en 2015. Comme le montre la Figure 1.3, les dispositifs les plus performants sont ceux exploitant des jonctions multiples, permettant d'étendre le spectre d'absorption des matériaux photoactifs, avec des rendements de l'ordre de 31% (double jonction), 38% (triple jonction) et 39% (quadruple jonction) pour les cellules sans concentrateur, et jusqu'à ~45% pour les cellules à quadruple jonction munies d'un concentrateur de rayons<sup>16</sup>.

Les sections 1.5 à 1.8 discuteront plus en détail des piles à jonction solide, des cellules photovoltaïques électrochimiques, des piles organiques et des cellules à pigment photosensible.

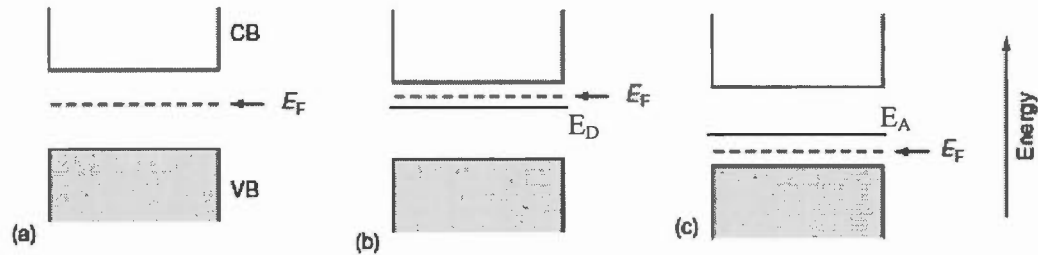




**Figure 1.3** Rendement de conversion d'énergie des différents types de cellules solaires certifié par le *National Renewable Energy Laboratory*<sup>16</sup> (NREL).

#### 1.4 Quelques notions sur les semi-conducteurs

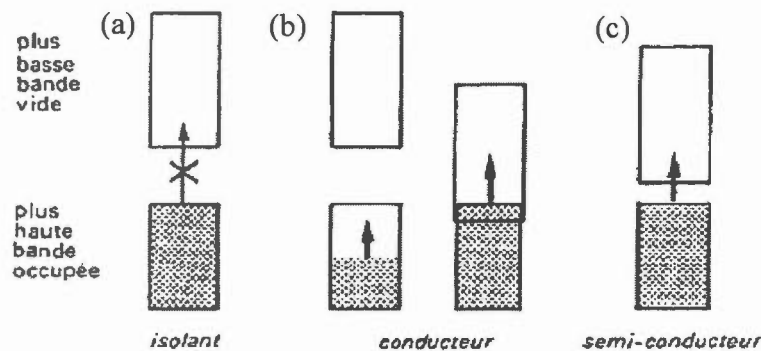
Avant d'aborder plus en détail une sélection de types de piles solaires, il est utile de présenter quelques notions de base sur les semi-conducteurs. Les conducteurs électriques, les isolants et les semi-conducteurs sont des matériaux représentés par une bande de conduction (CB), une bande de valence (VB), une bande interdite et un niveau de Fermi. La bande de valence est la plus haute bande occupée en électrons, tandis que la bande de conduction correspond à la plus basse bande inoccupée. La bande interdite ( $E_g$ ) représente la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, et le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est défini comme représentant la probabilité  $\frac{1}{2}$  de retrouver un électron à 0 K. Pour un semi-conducteur intrinsèque (sans excès d'électrons ou de trous),  $E_F$  est situé à mi-chemin entre le haut de la bande de valence ( $E_V$ ) et le bas de la bande de conduction ( $E_C$ ) (Figure 1.4a).



**Figure 1.4** Position du niveau de Fermi ( $E_F$ ) (a) dans un semi-conducteur intrinsèque, (b) dans un semi-conducteur extrinsèque de type  $n$  et (c) dans un semi-conducteur extrinsèque de type  $p$ <sup>17</sup>. CB : bande de conduction; VB : bande de valence.

Pour un semi-conducteur extrinsèque, cela dépend du type de conductivité du matériau, qui peut être de type  $n$  ou de type  $p$ . Le premier type possède un excès d'électrons (porteurs de charge majoritaires) dans sa bande de conduction, alors que le second type est plutôt caractérisé par un excès de trous, donc par une carence en électrons, dans sa bande de valence. Pour un matériau de type  $n$ ,  $E_F$  est situé (0 K) à mi-chemin entre  $E_C$  et le niveau donneur d'électrons ( $E_D$ ) (Figure 1.4b). Par ailleurs, pour un matériau de type  $p$ , il est localisé à mi-chemin entre  $E_V$  et le niveau accepteur d'électrons (Figure 1.4c).

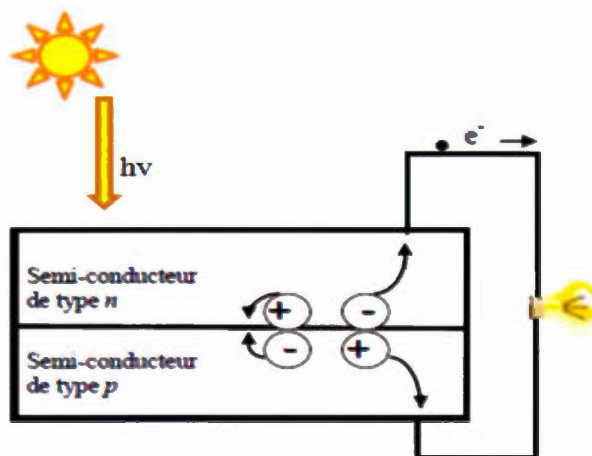
Pour qu'un matériau soit considéré comme un conducteur électrique, les électrons doivent pouvoir passer librement vers un niveau supérieur en énergie. En conséquence, il y a deux possibilités, soit que la bande de valence est remplie à moitié, soit que le haut de la bande de valence chevauche le bas de la bande de conduction (Figure 1.5 b). Pour un matériau isolant, la bande interdite est très grande ( $\geq 3,2$  eV); ainsi, les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction sans l'apport d'une très grande énergie extérieure (photons du domaine de l'ultraviolet par exemple) (Figure 1.5a). Enfin, pour un matériau semi-conducteur, la bande interdite plus faible permet le passage des électrons entre ces deux bandes (Figure 1.5c)<sup>18</sup>.



**Figure 1.5** Représentation des bandes de valence et de conduction pour différents matériaux: (a) isolant, (b) conducteur électrique, et (c) semi-conducteur<sup>18</sup>.

### 1.5 Piles solaires à jonction solide

Les piles solaires à jonction solide sont basées sur la jonction entre deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type  $p$  et l'autre de type  $n$  (jonction  $p-n$ ). Pendant l'illumination de la pile, des paires électron-trou se créent à l'intérieur des deux matériaux grâce à l'énergie des photons qui permet la promotion des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence. Ces paires sont par la suite séparées à la jonction des semi-conducteurs grâce au champ électrique présent à la jonction. Dans le semi-conducteur de type  $n$ , les électrons situés dans la bande de conduction (porteurs majoritaires) se déplacent vers le volume du matériau, puis vers le circuit externe via un contact ohmique. Quant aux trous localisés dans la bande de valence (porteurs minoritaires), ils se dirigent vers la jonction des deux matériaux. Le phénomène inverse se produit dans le semi-conducteur de type  $p$  (les électrons minoritaires se dirigent vers la jonction et les trous majoritaires vers le volume du matériau puis vers le circuit externe)<sup>10</sup>. Ainsi, avec le déplacement des électrons, un courant continu est produit dans le circuit externe (Figure 1.6).



**Figure 1.6** Schéma d'une cellule solaire à jonction solide ( $p-n$ )<sup>19</sup>.

Les piles à jonction solide les plus connues sont les piles au silicium cristallin. Ces piles ont envahi presque 90% du marché des piles solaires depuis près de 50 ans. Les facteurs expliquant la popularité de ces cellules sont simples: le silicium est abondant, stable, non-toxique et les propriétés physiques du semi-conducteur sont bien connues. De plus, la durée de vie de ce type de cellules est de l'ordre de 25 ans<sup>20</sup>. Il faut cependant noter que dans le cas du silicium monocristallin, le coût du semi-conducteur entrant dans la fabrication du dispositif représente près de 40% du coût de la cellule. Par ailleurs, le rendement est diminué sous un faible éclaircissement ou sous un éclaircissement diffus, et aussi lorsque la température augmente. Suite au développement des piles au silicium monocristallin, dont la meilleure cellule validée par le laboratoire NREL offre une efficacité de 25,0% (jonction simple et sans concentrateur de rayons; 27,6% avec concentrateur), d'autres types de cellules au silicium ont été développées<sup>16</sup>. Par exemple, la cellule au silicium multi-cristallin (plusieurs petits cristaux de dimension  $>1$  mm plus faciles à produire et moins chers que la variante monocristalline) présente une efficacité certifiée de 20,4% et représente maintenant la majorité des cellules solaires vendues sur le marché (55% en 2013 comparativement à 46% en 2006). En comparaison, les cellules au silicium

monocristallin représentaient une proportion de 36% en 2013 contre 38% en 2006. Les cellules au silicium multi-cristallin souffrent également d'une diminution des performances sous un faible éclairnement ou sous un éclairnement diffus<sup>21,22</sup>.

Les cellules au silicium amorphe stabilisé font partie de la classe des cellules dites en couche mince. Bien que moins coûteuses à produire que les cellules à base de silicium cristallin, elles n'offrent que la moitié de l'efficacité des dispositifs au silicium monocristallin, avec une valeur certifiée maximale de 13,4%. La part de marché de ces cellules est passée de 4% en 2006 à 2% en 2013. Ce type de cellule fonctionne très bien sous un faible éclairnement ou sous un éclairnement diffus (temps couvert par exemple). Parmi les autres technologies en couche mince, citons les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe) et celles à base de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium ( $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  symbolisé CIGS). Les meilleures efficacités validées par le laboratoire NREL sont de 21,0% et 21,7% (23,3% avec un concentrateur de rayons), respectivement. Dans ces cellules, la jonction solide est établie entre une couche de CdTe ou de CIGS (semi-conducteur de type *p*) et une couche de CdS (semi-conducteur de type *n*). La toxicité du cadmium fait en sorte que le recyclage de ces dispositifs est impératif. La part de marché des cellules à base de CdTe est passée de 2,7% à 5,1% entre 2006 et 2013, et celle des cellules à base de CIGS, de 0,3% à 2,0%<sup>21,22</sup>. Dans cette classe de piles solaires, le semi-conducteur peut être utilisé en couche mince puisqu'il possède une plus grande capacité d'absorption des photons que le silicium cristallin; cette capacité est définie par le coefficient d'absorption. Le grand avantage d'utiliser une couche mince est notamment de réduire le coût de fabrication des dispositifs<sup>22</sup>.

## 1.6 Cellules photovoltaïques électrochimiques

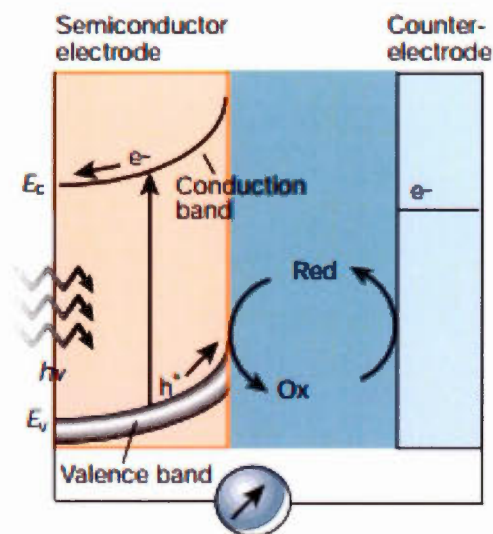
Les cellules photovoltaïques électrochimiques (CPE) sont basées sur la jonction entre un matériau semi-conducteur (type  $n$  ou type  $p$ ) et un milieu électrolytique contenant un seul couple redox, ce qui les distingue des piles solaires à jonction solide ( $p-n$ ). Les CPE contiennent de plus une contre-électrode catalytique. Cette jonction semi-conducteur-électrolyte possède plusieurs avantages par rapport à la jonction  $p-n$ , dont voici les principaux: (i) elle est facile à former (ne nécessite pas l'interdiffusion des porteurs à l'interface des deux phases), (ii) elle est beaucoup moins sensible aux défauts du semi-conducteur, (iii) elle permet l'obtention d'un photovoltage plus élevé en ajustant la composition du couple redox à la nature du semi-conducteur employé, et (iv) elle est moins coûteuse<sup>23</sup>.

Lorsque la CPE est sous illumination, si l'énergie des photons est égale ou supérieure à celle de la bande interdite du semi-conducteur, les électrons de la bande de valence sont promus vers la bande de conduction, créant ainsi des paires électron-trou. En raison de la direction du champ électrique, si le matériau est de type  $n$ , les électrons se dirigent ensuite vers le volume du matériau, puis vers un contact ohmique jusqu'au circuit extérieur. Pendant ce temps, les trous générés dans la bande de valence se déplacent vers la jonction semi-conducteur-électrolyte et provoquent l'oxydation des espèces réduites (Red) du couple redox:



Les espèces oxydées (Ox) migrent par la suite vers la cathode où elles sont réduites par les électrons provenant du circuit externe, ce qui induit un courant électrique avec un bilan chimique net nul dans la cellule (Figure 1.7)<sup>24</sup>.





**Figure 1.7** Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque électrochimique utilisant un semi-conducteur de type  $n^{25}$ .

La première CPE inventée fut celle de Gerischer et Gobrecht<sup>26</sup>. Cette cellule a été fabriquée avec un semi-conducteur CdSe dopé  $n$  en contact avec une solution aqueuse contenant le couple redox  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ ; une cathode de verre conducteur a été employée. Après cette découverte, différents groupes de recherche ont commencé à travailler sur ce concept et ont amélioré les composantes de la cellule. Par exemple, une cellule avec un semi-conducteur de GaAs de type  $n$  en contact avec une solution aqueuse contenant des espèces  $\text{Os}^{3+}$  a obtenu un rendement de 15%<sup>27</sup>. Une autre CPE a obtenu un rendement de 16,4% avec un semi-conducteur de CdSe dopé  $n$  (surface modifiée) en contact avec une solution contenant le couple redox  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$

## 1.7 Piles solaires organiques

Les piles solaires organiques sont basées sur la jonction entre deux polymères organiques conducteurs (systèmes conjugués), l'un étant un donneur d'électrons (faible affinité électronique) et l'autre un accepteur d'électrons (affinité électronique élevée). La jonction entre un polymère conducteur (donneur) et une petite molécule organique comme le C<sub>60</sub> (accepteur) est également possible. Le fait que les polymères puissent être mis en forme à partir de solutions diminue les coûts de production à large échelle. La conception du dispositif, la composition chimique et le traitement des deux matériaux jouent un rôle important dans l'efficacité de la cellule. Les propriétés électriques et optiques des polymères sont déterminées pour correspondre aux exigences des cellules<sup>29</sup>. Par exemple, un changement dans la longueur des chaînes et dans la nature des groupements fonctionnels peut faire varier la bande interdite du matériau. Bien que ces polymères possèdent un coefficient d'absorption élevé, permettant d'être utilisés sous forme de films très minces (centaines de nm), la faible longueur de diffusion des excitons, qui est beaucoup plus petite, mène à des hétérojonctions planaires (en bicouche) très peu performantes. Une amélioration significative des performances a été apportée par l'utilisation d'hétérojonctions dispersées dans le volume de la cellule (mélange à l'échelle nanométrique des matériaux donneur et accepteur d'électrons). L'emploi de P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) comme donneur et de C<sub>60</sub> comme accepteur a démontré une performance intéressante. Citons le rendement de conversion de 10% obtenu pour la cellule utilisant PTB7-Th (poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-*alt*-3 fluorothieno[3,4-*b*]thiophene-2-carboxylate]) comme donneur et PC71BM ([6,6]-PhenylC71 butyric acid methyl ester) comme accepteur<sup>30</sup>.

Le fonctionnement de la pile solaire organique est semblable à celui des autres cellules. La lumière absorbée par la cellule génère des excitons (paires électron-trou). Ces excitons sont séparés à la jonction des deux matériaux par le champ électrique



qui s'y trouve, résultat de l'affinité électronique différente des matériaux. Après la séparation, les électrons passent de la bande de conduction du donneur vers la bande de conduction de l'accepteur et le trou est transporté dans le polymère donneur d'électron. Les électrons et les trous séparés se dirigent vers les interfaces externes des électrodes. Les électrons passent alors dans le circuit externe pour aller rejoindre les trous dans l'autre électrode en générant ainsi un courant électrique continu<sup>31</sup>.

### 1.8 Cellules solaires à pigment photosensible (cellule Grätzel)

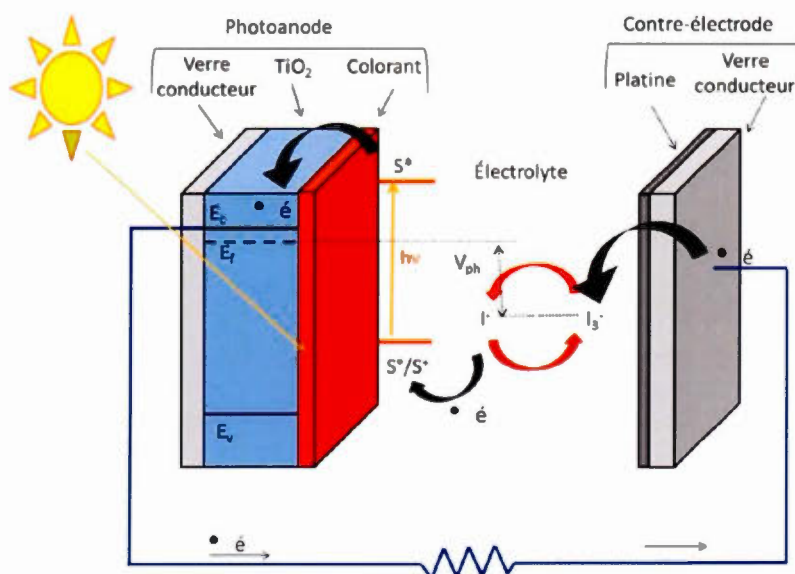
La cellule solaire à pigment photosensible (symbolisée DSSC pour l'acronyme anglais de "dye-sensitized solar cell") a été développée au début des années 1990 par Brian O'Reagan et Michaël Grätzel à l'École polytechnique fédérale de Lausanne en Suisse<sup>32</sup>. Ce type de cellule constitue l'un des membres importants du grand groupe des technologies solaires émergentes (Figure 1.3). Ces cellules sont populaires grâce à leur faible coût de production et leur bon rendement de conversion énergétique (11,9 %)<sup>16</sup>. Contrairement aux cellules au silicium cristallin, elles sont performantes sous un faible éclaircissement ou sous une lumière diffuse. De plus, elles peuvent être fabriquées sous forme de cellules rigides, flexibles, de différentes couleurs (selon le colorant employé) et avec différents degrés de transparence. Grâce à ces possibilités et à leur faible coût de production, les cellules solaires à pigment photosensible sont promues à un bel avenir commercial<sup>33</sup>. Il est possible d'utiliser ces dispositifs dans plusieurs applications comme sur des sacs à dos pour charger des appareils portatifs munis de batteries, sur des appareils électroniques (cellulaires et ordinateurs) et on peut même les intégrer aux édifices (fenêtres et toits) pour fournir de l'électricité aux bâtiments.

Les cellules à pigment photosensible sont composées d'un colorant adsorbé sur un semi-conducteur mésoporeux (photoanode), d'un milieu électrolytique contenant un couple redox et d'une contre-électrode catalytique. Ces cellules sont différentes des

autres cellules solaires par leur fonctionnement. Elles sont basées sur un phénomène naturel bien connu, la photosynthèse. Comme le processus de photosynthèse, une monocouche de colorant (S), souvent un complexe de ruthénium, absorbe la lumière provenant du soleil. Après avoir absorbé un photon, les molécules du colorant se retrouvent dans un état excité ( $S^*$ ). Puisque cet état est très instable, la molécule libère rapidement (quelques femtosecondes) un électron pour revenir dans un état plus stable ( $S^+$ ). L'électron libéré est injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur (généralement  $TiO_2$ ) sur lequel est adsorbé le colorant, puis il migre dans le semi-conducteur jusqu'à un contact ohmique pour atteindre le circuit externe où le courant est généré. Afin de régénérer la molécule de colorant maintenant oxydée, les espèces réduites du couple redox (généralement  $I^-$ ) s'oxydent pour redonner un électron au colorant:

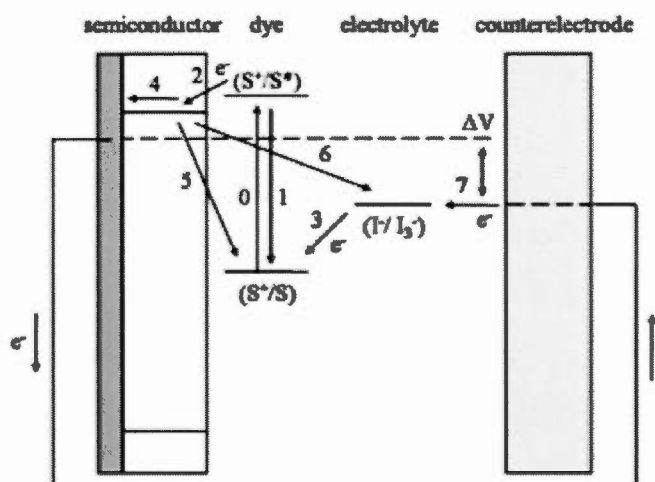


Les espèces  $I_3^-$  ainsi formées diffusent vers la cathode (en général du platine) où elles sont réduites par les électrons provenant du circuit externe, ce qui permet de régénérer l'électrolyte. Les espèces  $I^-$  migrent alors vers la photoanode pour débiter un nouveau cycle (Figure 1.8). Le photovoltage maximal généré par la cellule correspond à la différence entre les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte qui correspond à son potentiel redox<sup>34,35</sup>.



**Figure 1.8** Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à pigment photosensible typique.

Quand la cellule est sous illumination, plusieurs transferts de charge peuvent se produire (Figure 1.9). Premièrement, il y a les transferts de charge qui permettent le bon fonctionnement de la cellule, tels que l'excitation de la molécule de colorant (0), le transfert de l'électron de l'état excité du colorant à la bande de conduction du semi-conducteur (2), le transfert d'électron du semi-conducteur au circuit externe (4), le transfert d'électron de l'électrolyte au colorant (3) et celui de la contre-électrode vers l'électrolyte (7). En plus de ces transferts de charge essentiels, d'autres non-désirés peuvent survenir, diminuant la performance de la cellule. Tout d'abord, l'état excité du colorant peut revenir à son état fondamental (1). De plus, il peut y avoir une recombinaison d'une proportion des électrons injectés dans le semi-conducteur avec les molécules de colorant oxydées ( $S^+$ ) (5) et/ou avec les espèces oxydées du couple redox (6)<sup>33</sup>



**Figure 1.9** Mécanismes de transfert de charge possibles dans une cellule solaire à pigment photosensible<sup>33</sup>.

### 1.8.1 Les semi-conducteurs

La photoanode utilisée dans les cellules à pigment photosensible est composée d'un oxyde de métal semi-conducteur à large bande interdite, généralement  $\text{TiO}_2$  mais pouvant aussi être  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Les matériaux doivent respecter plusieurs principes. Tout d'abord, le matériau doit être transparent et avoir une surface poreuse pour avoir une grande surface de contact avec le colorant adsorbé en une monocouche, et ainsi maximiser l'absorption de la lumière. De plus, il doit avoir une grande mobilité des charges dans son volume pour favoriser un bon rendement de conversion énergétique en cellule. Malgré cette grande mobilité convoitée, le semi-conducteur doit avoir une grande résistance de recombinaison de l'électron pour éviter les pertes de rendement. Aussi, pour faciliter l'injection de l'électron du colorant vers le semi-conducteur, la bande de conduction du semi-conducteur doit être située à un niveau d'énergie inférieur à celui de l'état excité du colorant. Finalement, le semi-conducteur doit être facile à synthétiser, à faible coût, stable et

peu toxique pour l'environnement. Le matériau le plus utilisé dans les cellules solaires à pigment photosensible est le  $\text{TiO}_2$ . Grâce à sa grande stabilité, son faible coût, son abondance naturelle et sa faible toxicité, le  $\text{TiO}_2$  est un excellent choix. Cependant, ce matériau possède une large bande interdite (3,2 eV pour la forme anatase), et donc il absorbe seulement dans le domaine de l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures ou égale à 388 nm). Ce domaine couvre une très faible partie du spectre solaire (environ 4%), ce qui nécessite l'adsorption d'un colorant à sa surface pour permettre une plus grande absorption des photons<sup>36,37</sup>.

Le  $\text{TiO}_2$  a une très grande importance dans le rendement des cellules solaires à pigment photosensible. La technique de fabrication de cette photoanode devient alors cruciale. Plusieurs recherches sur les techniques de déposition ont été réalisées pour améliorer les propriétés et les performances du  $\text{TiO}_2$ . Par exemple, une technique de compression d'une poudre commerciale a été développée pour obtenir des films de  $\text{TiO}_2$  stables mécaniquement avec des rendements en cellule de 7,4%<sup>38</sup>. Par ailleurs, des nanofils de  $\text{TiO}_2$  ont été développés avec un rendement de 5,4% en cellule<sup>39</sup>.

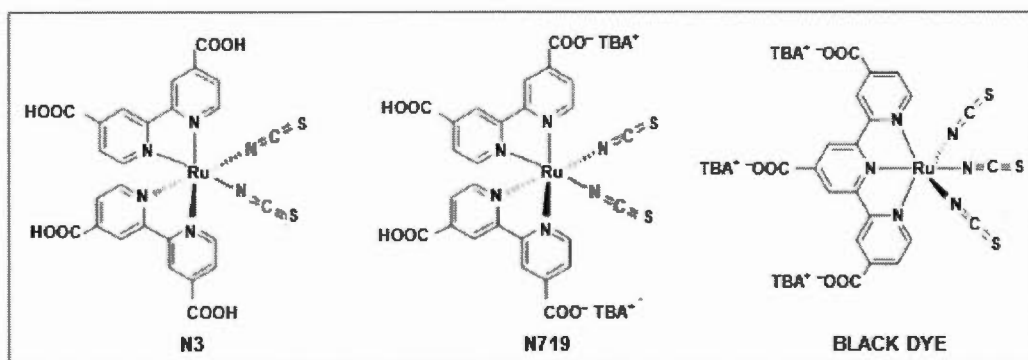
Malgré que le  $\text{TiO}_2$  soit le matériau le plus performant en cellule, d'autres composés ont été étudiés, tels que  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Le  $\text{ZnO}$  confère une meilleure mobilité aux électrons comparativement au  $\text{TiO}_2$ , mais il est moins stable chimiquement. Le meilleur rendement rapporté avec le  $\text{ZnO}$  comme photoanode en cellule solaire est de 6,6%<sup>40</sup>. Malgré ce bon rendement, l'utilisation du  $\text{ZnO}$  dans les cellules a beaucoup diminué ces dernières années à cause de l'utilisation massive du  $\text{TiO}_2$ <sup>33</sup>. Des cellules solaires avec le  $\text{SnO}_2$  et le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ont également été répertoriées. Des rendements plus faibles pour ces cellules ont été observés, tels que 2,8% pour le  $\text{SnO}_2$ <sup>41</sup> et 5% pour le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>42</sup>.

### 1.8.2 Les colorants

Le colorant dans une cellule solaire à pigment photosensible est crucial puisqu'il permet l'absorption des photons provenant du soleil. Il existe plusieurs types de colorants tels que les complexes de métaux (principalement des complexes de ruthénium), des porphyrines, des points quantiques (PbS<sup>43</sup>) et des composés organiques (composé d'indoline<sup>44</sup>, D-149<sup>45</sup>). Malgré leurs différentes compositions, tous ces colorants possèdent les mêmes caractéristiques essentielles. Premièrement, ils doivent pouvoir absorber la lumière dans le domaine visible du spectre solaire, ainsi que celui de l'infrarouge proche. Pour pouvoir être adsorbé sur le matériau semi-conducteur, le colorant doit avoir un bon groupe d'ancrage (-COOH-, -H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>-...). Un point d'ancrage solide entre le colorant et le semi-conducteur est nécessaire pour garantir la stabilité à long terme. De plus, pour que le transfert d'électrons entre le colorant et le semi-conducteur ait lieu, l'énergie de l'état excité du colorant doit être supérieure à celle de la bande de conduction du semi-conducteur, si celui-ci est de type *n* comme c'est généralement le cas. Pour assurer la régénération du colorant par l'électrolyte, l'état oxydé du colorant (S<sup>+</sup>) doit avoir un potentiel plus positif que le potentiel du couple redox de l'électrolyte pour ainsi garantir un transfert d'électrons efficace. Aussi, une bonne interaction entre le colorant et l'électrolyte est vitale. De plus, le colorant doit être présent seulement en une monocouche à la surface du matériau semi-conducteur pour un meilleur transfert électronique vers la bande de conduction du semi-conducteur. La structure du colorant doit également prévenir les agrégations. Finalement, le colorant doit être électrochimiquement et thermiquement stable pour éviter sa dégradation: il doit pouvoir tenir pendant plus de 20 ans à l'exposition de la lumière naturelle<sup>35</sup>.

Dans la cellule solaire à pigment photosensible initialement conçue par O'Regan et Grätzel, le colorant utilisé était un complexe de ruthénium<sup>32</sup>. Le colorant était plus précisément du ruthénium(II) tris(2,2-bipyridyl-4,4-carboxylate) dont la fonction carboxylate joue le rôle d'ancrage à l'oxyde semi-conducteur (TiO<sub>2</sub>). Ce complexe de

ruthénium possède une différence énergétique de 1,7 eV entre son niveau fondamental et son niveau excité. Cette valeur est optimale pour l'absorption de la majorité du spectre solaire. Les complexes de ruthénium démontrent un bon spectre d'absorption, une bonne stabilité chimique et des états fondamental et excité énergétiquement bien positionnés par rapport à la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  (injection rapide d'électrons) et du niveau de Fermi du couple redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  (régénération du colorant)<sup>32</sup>. Cela mène à de bonnes performances de la cellule solaire. D'autres complexes de ruthénium sont également employés, portant des noms commerciaux comme N719, N3 et Black Dye (Figure 1.10). Dans le but de diminuer les coûts associés aux complexes de ruthénium et d'étendre davantage le spectre d'absorption du colorant vers l'infrarouge, des molécules à base de porphyrine sont étudiées dans différents laboratoires<sup>46,47,48</sup>.



**Figure 1.10** Complexes de ruthénium couramment utilisés comme colorant dans les cellules solaires<sup>36</sup>.

### 1.8.3 Les électrolytes

La solution électrolytique contenant le couple redox dans une cellule à pigment photosensible permet d'assurer le transport des charges d'une électrode à l'autre, ainsi que le processus de régénération du colorant. Il existe plusieurs types d'électrolytes, soit les électrolytes liquides, gels et polymères, les liquides ioniques et les électrolytes solides. Une propriété commune importante à respecter, afin de mener à de bons rendements de conversion énergétique en cellule, est que le potentiel du couple redox doit être suffisamment éloigné du niveau de Fermi du semi-conducteur (pour favoriser un plus grand photovoltage), tout en étant plus négatif que le potentiel du colorant oxydé ( $S/S^+$ ) pour permettre la régénération de l'état initial de la molécule.

Les électrolytes liquides doivent être stables chimiquement et avoir une faible viscosité pour permettre un meilleur transport des espèces redox (voir Figure 1.8). Le solvant doit pouvoir bien dissoudre le couple redox, mais il ne doit pas dissoudre le colorant adsorbé sur le semi-conducteur. Aussi, il doit être compatible avec le matériau utilisé pour sceller la cellule pour éviter les fuites de liquide et l'évaporation du solvant. Les différents solvants utilisés dans ces types d'électrolyte sont des solvants organiques comme le DMSO (diméthylsulfoxyde), le DMF (diméthylformamide), le THF (tétrahydrofurane) et l'acétonitrile<sup>33</sup>.

Les gels et les polymères redox sont habituellement conçus à partir d'électrolyte liquide ou d'un liquide ionique auxquels on ajoute un agent gélifiant ou polymérisant pour que l'électrolyte devienne presque solide<sup>49</sup>. Différents agents gélifiants peuvent être utilisés, mais les plus communs sont le PVDF-HFP (poly(vinylidène fluoride-hexafluoropropylène))<sup>50,51</sup>, le DMDBS (1,3 :24-bis(3,4-diméthylbenzylidène)sorbitol)<sup>52</sup> et les gels polymérisants couplés à un amide<sup>53,54</sup>. Ce type d'électrolyte contient un couple redox et c'est la diffusion ou la migration de ces molécules qui permet le transport des charges comme dans les électrolytes liquides.



Les liquides ioniques (famille des imidazolium<sup>55,56</sup>) sont surtout utilisés pour leur très bonne conductivité ionique et pour leur stabilité thermique (très faible pression de vapeur). Ce type d'électrolyte est électrochimiquement stable, ce qui empêche leur décomposition en cellule. Le désavantage des liquides ioniques est la limitation du transport des charges à cause de la viscosité élevée de la solution.

Les électrolytes solides sont soit organiques ou inorganiques (composés à base de triarylamine<sup>57</sup>, CuSCN<sup>58</sup>). Ces électrolytes ne possèdent pas de couple redox, en fait ce sont des conducteurs de trous. Ces solides permettent aux charges de se promener d'une molécule à l'autre jusqu'aux électrodes. Souvent, des sels sont ajoutés aux solides conducteurs pour augmenter leur conductivité ionique. Le principal problème des électrolytes solides est le remplissage des pores. Pour avoir de bons rendements de conversion énergétique, toutes les molécules du colorant doivent absolument être en contact direct avec l'électrolyte. Dans le cas des électrolytes solides, parfois les deux composantes ne sont pas entièrement en contact, ce qui diminue le rendement de la cellule<sup>33</sup>.

Dans les cellules solaires initiales de Grätzel, l'électrolyte utilisé était un électrolyte liquide à base d'iode. Le solvant utilisé était de l'éthylène carbonate (80%) et de l'acétonitrile (20%) avec un couple redox ( $I^-/I_3^-$ ) composé d'un mélange de 0,5 M d'iodure de tétrapropylammonium et de 0,04 M d'iode ( $I_2$ )<sup>32</sup>. Cet électrolyte a l'avantage d'avoir une valeur de potentiel redox adéquate pour générer un photovoltage intéressant en cellule. Par contre, l'iode présente plusieurs problèmes. La solution d'iode est colorée (orange) aux concentrations nécessaires à une bonne conductivité ionique, et donc elle absorbe la lumière dans le domaine du visible, ce qui diminue le pourcentage de photons absorbés par le colorant lorsque la cellule est illuminée à travers la contre-électrode (performance diminuée de la cellule). On doit alors illuminer la cellule par l'arrière de la photoanode de  $TiO_2$ , avec également des pertes de performance. De plus, la solution à base d'iode est très corrosive, à la fois

pour le matériau de contre-électrode, généralement fait de platine, avec la formation de  $\text{PtI}_4$ , et pour les contacts électriques à l'argent reliant les cellules.

À cause des différents désavantages du couple  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , d'autres médiateurs redox ont été étudiés pour le remplacer, tels que le couple thiolate/disulfure ( $\text{T}^-/\text{T}_2$ ), où  $\text{T}^-$  représente l'ion 5-mercapto-1-méthyltétrazolate et  $\text{T}_2$  le disulfure correspondant<sup>59</sup>. Ce couple redox permet d'obtenir une solution électrolytique transparente, ce qui rend possible l'illumination de la cellule à travers la contre-électrode. De plus, la solution électrolytique est non-corrosive. Ces caractéristiques permettent de prolonger la vie de la cellule en plus d'augmenter ses performances<sup>59</sup>.

#### 1.8.4 Les contre-électrodes

Le rôle de la contre-électrode dans les cellules solaires à pigment photosensible est important. Elle permet la réduction de l'espèce oxydée de l'électrolyte pour compléter le cycle de régénération de l'électrolyte. Donc, une bonne contre-électrode doit avoir une faible résistance de transfert de charge pour permettre le transfert de l'électron le plus rapidement possible. De plus, l'électrode doit avoir une grande rugosité pour augmenter la surface de contact avec l'électrolyte. Elle doit également avoir une épaisseur optimale (suivant sa résistivité) et une bonne adhérence mécanique au substrat.

Il existe plusieurs types de contre-électrode pour les cellules solaires à pigment photosensible. L'électrode la plus connue est sans aucun doute le film de platine sur un substrat de verre conducteur. Cette contre-électrode fut la première utilisée par Grätzel dans ce type de cellule solaire<sup>32</sup>. Le platine offre de très bonnes propriétés catalytiques pour la réduction des ions triiodures ( $\text{I}_3^-$ ) présents dans l'électrolyte. Par contre, le platine est un élément très dispendieux, son abondance dans la nature étant limitée. De plus, il est instable lorsqu'il est en contact avec l'électrolyte (iodure/triiodure) et son activité catalytique diminue en fonction du temps

d'exposition à l'électrolyte à cause de la formation du composé  $\text{PtI}_4$ <sup>60</sup>. Donc, pour diminuer le coût de fabrication des cellules et optimiser leur stabilité à long terme, des cathodes sans platine ont été développées. Des contre-électrodes composées de carbone, de polymères conducteurs ou de sulfure métallique ont été étudiées<sup>61</sup>.

Les électrodes composées de carbone (noir de carbone<sup>60,62</sup>, nanotubes<sup>63,64,65</sup>, graphène<sup>66,67</sup>) sont une bonne alternative au platine puisqu'elles sont catalytiques pour la réduction des ions  $\text{I}_3^-$ , elles sont résistantes à la chaleur et à la corrosion. De plus, le carbone est moins dispendieux que le platine et il est généralement insoluble dans plusieurs solvants. Le graphite est généralement utilisé pour sa grande conductivité électronique qui permet un bon transfert de charge vers l'électrolyte. Aussi, le noir de carbone peut être utilisé pour sa grande porosité qui augmente l'effet catalytique de l'électrode<sup>60</sup>. Des cellules solaires avec des contre-électrodes en nanotube de carbone, en graphite et en noir de carbone ont obtenu de bons rendements, soit respectivement 5,2%<sup>63</sup>, 6,67%<sup>67</sup> et 9,1%<sup>62</sup>.

Les polymères conducteurs (polyaniline<sup>68</sup>, polypyrrole<sup>69,70</sup>, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) connu sous l'acronyme PEDOT<sup>71,72,73</sup>) démontrent également de bonnes activités catalytiques. Ces matériaux conjugués sont attirants pour les cellules solaires, car ils ont une bonne conductivité électronique intrinsèque et de bonnes propriétés optiques, mécaniques et électroniques (transfert de charge). De plus, ils peuvent être facilement déposés sous forme de film mince sur un substrat avec une épaisseur uniforme, ce qui en fait de bonnes électrodes pour les cellules à pigment photosensible<sup>74</sup>. En utilisant une contre-électrode composée de PEDOT, un rendement en cellule de 7,9% a été obtenu<sup>73</sup>. D'autres laboratoires ont obtenu un rendement de 7,66% avec le PPy (polypyrrole)<sup>69</sup> et de 5,6% avec le PANI (polyaniline)<sup>68</sup>.

Finalement, des contre-électrodes de sulfure métallique ont été développées ( $\text{CoS}$ <sup>61,75</sup>,  $\text{NiS}$ <sup>76</sup>,  $\text{Cu}_2\text{S}$ <sup>77</sup>). Selon une étude réalisée par Hode *et al.*<sup>78</sup>, les films de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , de  $\text{PbS}$

et de CoS déposés sur un substrat d'acier inoxydable possèdent une bonne activité catalytique pour la réduction des polysulfures inorganiques ( $S_n^{2-}$ ). Pour des raisons de stabilité, c'est le sulfure de cobalt qui devient d'un grand intérêt. En effet, ces auteurs ont démontré que le sulfure de cobalt est beaucoup plus stable à long terme que d'autres électrodes de sulfure métallique comme le PbS et le  $Cu_2S$ <sup>78</sup>. Plusieurs années plus tard, ce travail nous a inspirés à utiliser des électrodes de sulfure de cobalt comme catalyseur pour la réduction des disulfures organiques. Le CoS a été d'abord utilisé dans des cellules photovoltaïques électrochimiques avec un électrolyte gel composé de di-5-(1-méthyltétraazole) disulfure ( $T_2$ ) dissous avec son ion thiolate, le sel de césium du 5-mercapto-1-méthyltétraazole ( $Cs^+T$ ), dans le mélange de solvants DMF et DMSO, et incorporé dans le poly(fluorure de vinylidène), PVdF<sup>79</sup>. En recouvrant la surface du verre conducteur avec un film mince de CoS, le photocourant de la cellule solaire a augmenté d'un facteur 25. Ce résultat nous a encouragés à expérimenter les électrodes de CoS pour briser le lien I-I ( $I_3^-$ ), dans une réaction de réduction, comme elles avaient brisé le lien S-S dans les cellules photovoltaïques électrochimiques. Les expérimentations effectuées ont confirmé que le CoS est plus catalytique que le platine pour la réduction des espèces triiodures<sup>79</sup>. Donc, pour la première fois, les électrodes de CoS ont pu démontrer leur grande activité catalytique dans les cellules solaires à pigment photosensible. Des films minces de sulfure de cobalt sur du plastique conducteur (PEN/ITO, où PEN est le polyéthylène naphthalate) ont ainsi été utilisés comme contre-électrode dans une cellule solaire avec un rendement de 6,5% sous une illumination standard d'une puissance de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  avec un filtre AM1.5G, ce qui n'avait jamais été réalisé dans la littérature pour une électrode flexible en milieu liquide ionique autre que le platine<sup>61</sup>.

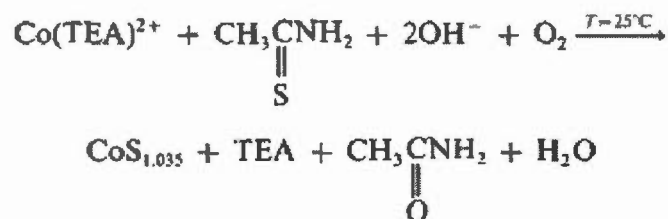
Grâce à ces résultats encourageants, dans ce projet, le sulfure de cobalt a été utilisé comme contre-électrode pour remplacer le platine dans une cellule solaire à pigment photosensible. Ce remplacement permet de fabriquer des cellules avec un plus faible

coût de production tout en conservant un bon rendement de conversion énergétique qui a été démontré égal à celui d'une cellule utilisant le platine, avec la stabilité en sus. En effet, la stabilité des paramètres photovoltaïques a été démontrée sur 1000 heures à 60°C<sup>61</sup>.

### 1.9 Méthodes de déposition des contre-électrodes de sulfure de cobalt

Il existe une multitude de façons de fabriquer une électrode de sulfure de cobalt, mais ces méthodes ne mènent pas toutes à des films minces nécessaires à cette application. Différentes méthodes de déposition chimique ou électrochimique ont été rapportées dans la littérature.

La technique de croissance en solution a été la première technique de déposition chimique inventée. Cette technique est plutôt simple, elle consiste à utiliser un agent complexant pour former des films minces. Tout d'abord, une solution de chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ) est ajoutée à l'agent complexant (triéthanolamine, TEA) et à des ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ). Ensuite, une solution contenant de la thioacétamide (source de soufre) est ajoutée à cette solution. La solution résultante est alors versée sur des substrats de verre conducteur pour former les films de CoS en présence d'oxygène à 25°C (Figure 1.11). Cette technique de déposition permet d'obtenir des films à faible coût. Par contre, il est difficile de contrôler l'épaisseur, et donc la résistivité, des films avec précision<sup>80</sup>.



**Figure 1.11** Réaction chimique pour la formation d'un film de CoS par déposition chimique (croissance en solution)<sup>80</sup>.

Pour améliorer cette première méthode chimique de déposition, plusieurs autres techniques de déposition par bain chimique ont été développées. L'intérêt principal de ce type de technique réside dans son faible coût et sa grande versatilité qui permet de fabriquer des électrodes de grandes surfaces. Un exemple consiste à immerger un substrat dans une solution contenant du sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) et du  $\text{CoCl}_2$  à une température de  $60^\circ\text{C}$ . Par la suite, le film est recuit à une température comprise entre  $300^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ . Certains désavantages ont été rapportés avec cette technique. Après le recuit, il a été observé que la conductivité des films diminuait à cause de la présence d'oxyde à la surface. De plus, la photosensibilité des films était faible<sup>81</sup>.

Une technique de déposition en deux étapes a été précédemment développée dans notre laboratoire pour obtenir des films catalytiques, homogènes et quasi-transparents. La première étape consiste en l'électrodéposition galvanostatique d'une couche d'hydroxyde de cobalt ( $\text{Co(OH)}_2$ ) sur un verre conducteur. Cette électrodéposition se fait en appliquant un courant constant sur le verre conducteur immergé dans une solution aqueuse contenant du sulfate de cobalt ( $\text{CoSO}_4$ ) et du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) à un pH près de la neutralité. La deuxième étape consiste à convertir la couche de  $\text{Co(OH)}_2$  en  $\text{CoS}$ . Pour ce faire, les électrodes sont trempées dans une solution de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), de soufre ( $\text{S}_8$ ) et d'hydroxyde de potassium ( $\text{KOH}$ ) pendant quelques minutes. Ainsi, un mince film de  $\text{CoS}$  est déposé

sur le verre conducteur. Cette technique de déposition permet d'obtenir des films catalytiques très rapidement<sup>79</sup>.

Afin de favoriser une électrodéposition en une seule étape, la voltampérométrie cyclique peut être utilisée. Cette méthode permet de déposer des films poreux de CoS dans une solution neutre à température ambiante. Cette électrodéposition consiste à faire un balayage de potentiel à faible vitesse entre deux bornes préalablement déterminées, sur un substrat de verre conducteur dans une solution contenant du  $\text{CoCl}_2$  et de la thiourée ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )<sup>82</sup>. Cette méthode de déposition peut former des oxydes à la surface des électrodes. Ces oxydes sont néfastes puisqu'ils diminuent l'activité catalytique et la stabilité chimique des films. Pour pallier à ce problème, la méthode d'électrodéposition peut être combinée à un traitement de surface. Un traitement récemment rapporté dans la littérature consiste à mettre les électrodes de CoS dans une solution d'hydrogénosulfure de sodium (NaHS) dans un autoclave. Les électrodes et la solution sont chauffées à  $80^\circ\text{C}$  pendant quelques heures. Ce traitement permet d'obtenir des films plus catalytiques et plus stables, mais ajoute une complexité à la méthode<sup>83</sup>.

L'électrodéposition potentiostatique est semblable à l'électrodéposition par voltampérométrie cyclique, sauf que dans ce cas un potentiel constant est appliqué durant un temps donné plutôt que de faire un balayage en potentiel entre deux bornes. Par exemple, le substrat de verre conducteur peut être trempé dans une solution de chlorure de cobalt et de thiourée, et un potentiel pré-déterminé est appliqué pour toute la durée de la déposition. Cette technique permet de faire rapidement des films de sulfure de cobalt avec de bonnes propriétés catalytiques, mais les films sont peu stables<sup>61</sup>.

Une autre technique d'électrodéposition basée sur la déposition potentiostatique a été développée pour la formation des films de sulfure de cobalt. Cette technique, nommée électrodéposition pulsée, consiste à appliquer deux potentiels en alternance

sur un verre conducteur dans une solution de chlorure de cobalt et de thiourée. L'alternance du potentiel permet au film d'être plus stable mécaniquement sur le substrat. Les différents paramètres de déposition, tels que le temps et le potentiel de pulse (potentiel auquel a lieu la déposition), le temps et le potentiel de pause (arrêt momentané de la déposition), et le temps total de déposition, peuvent varier selon les caractéristiques choisies pour l'électrode. Différentes méthodes d'électrodéposition par pulse ont été précédemment rapportées dans la littérature. Xiao *et al.*<sup>84</sup> ont déposé des films de CoS avec des nanotubes de carbone sur un substrat de titane. L'électrodéposition a été réalisée avec une alternance de potentiel (-0,8 V vs Ag/AgCl pour 0,5 s (pulse) et 0,2 V pour 1 s (pause)) pour une durée totale de 200 secondes. Ces films ont démontré une bonne activité électrocatalytique pour la réduction des ions  $I_3^-$  et un bon rendement en cellule (8,05%). Une autre électrodéposition pulsée a été publiée par Lin *et al.*<sup>85</sup> qui ont appliqué un potentiel de -1 V vs Ag/AgCl en alternance avec un potentiel de 0,1 V vs Ag/AgCl sur un verre conducteur. Avec cette électrode de CoS, ils ont obtenu un rendement de 5,48% en cellule solaire à pigment photosensible.

La méthode d'électrodéposition pulsée étudiée dans le cadre de ce projet de recherche est différente des méthodes publiées. Elle consiste à appliquer en premier lieu un pré-pulse de quelques secondes avant la déposition principale. Ce pré-pulse permet de préparer la surface du substrat de verre et d'obtenir des films plus homogènes et plus stables. La déposition se fait en deux étapes. Premièrement, une solution alcaline est ajoutée à la solution contenant les sources de cobalt et de soufre, pour permettre à la thiourée de libérer son soufre. Ensuite, le potentiel désiré est appliqué à une électrode de verre conducteur faisant partie d'une cellule électrochimique à trois électrodes. Le potentiel polarise négativement l'électrode, ce qui permet de réduire le soufre qui prend alors une charge négative qui assure la combinaison avec les ions  $Co^{2+}$  présents en solution pour former idéalement le CoS à la surface du substrat. Cette technique



permet d'obtenir des films de sulfure de cobalt homogènes avec de très bonnes propriétés catalytiques ainsi qu'une excellente stabilité mécanique et chimique.

#### 1.10 Objectifs de la recherche

Dans ce projet de recherche, la contre-électrode de la cellule solaire à pigment photosensible a été étudiée. Une contre-électrode de sulfure de cobalt a été mise au point pour remplacer la contre-électrode de platine dans les cellules originelles de Grätzel puisque le sulfure de cobalt est peu dispendieux, qu'il possède une bonne activité électrocatalytique et qu'il est plus stable dans le milieu électrolytique conventionnel. La méthode de déposition utilisée est une électrodéposition pulsée, qui permet d'obtenir des films homogènes, stables et très catalytiques. L'optimisation de cette méthode a été réalisée en variant différents paramètres, tels que l'application d'un pré-pulse, le pH de la solution de déposition, la durée totale de la déposition, le temps de pulse ainsi que le temps de pause. Les électrodes ont ensuite été caractérisées pour déterminer leurs propriétés chimiques de surface et de volume, leur transmittance et leurs propriétés électrocatalytiques pour la réduction d'espèces disulfures organiques. Finalement, des électrodes avec différents paramètres de déposition ont été utilisées pour la fabrication de cellules solaires à pigment photosensible pour déterminer leurs paramètres photovoltaïques et leurs propriétés électriques pour une meilleure interprétation des résultats.

## CHAPITRE II

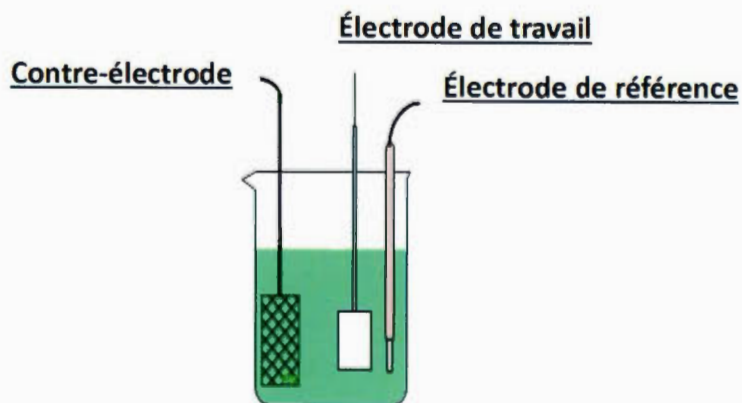
### MATÉRIEL ET MÉTHODES

#### 2.1 Préparation du matériel pour la déposition

La préparation du matériel requis pour réaliser la déposition des films de sulfure de cobalt est plutôt simple. Tout d'abord, un substrat de verre/FTO (fluorine-doped tin oxide, dioxyde d'étain dopé au fluor, Sigma-Aldrich,  $7 \Omega/\text{sq}$ ) est coupé à la dimension souhaitée avec un couteau possédant une pointe en diamant. Ensuite, le substrat est nettoyé avec de l'eau distillée et du savon (Micro-90, Sigma Aldrich), puis placé dans un bain ultrasons pendant 10 min et rincé à l'eau distillée. Le substrat est ensuite remis dans le bain ultrasons, dans un bécher rempli d'acétone, puis retiré et séché à l'air libre sur un papier absorbant. Lorsque le verre est sec, il est relié à une pince en cuivre avec de la paraffine et du téflon pour assurer le contact électrique. Ces étapes permettent de préparer l'électrode de travail ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) utilisée pour la déposition. L'électrode de référence employée est une électrode de Ag/AgCl en milieu aqueux (0,22 V vs l'électrode normale d'hydrogène, E.N.H., BASi inc, MF-2079) immergée dans une solution de NaCl 3 M. Avant utilisation, l'électrode est rincée à l'eau nanopure. Enfin, une contre-électrode de platine (Alfa Aesar, grille de 100 mesh, 99,9%,  $4 \text{ cm}^2$ ) est utilisée. La grille est d'abord rincée à l'eau nanopure, puis passée à la flamme avant chaque utilisation. La cellule électrochimique en verre utilisée pour la déposition est lavée à l'acétone puis rincée avec de l'eau nanopure pour enlever toute trace de contamination.

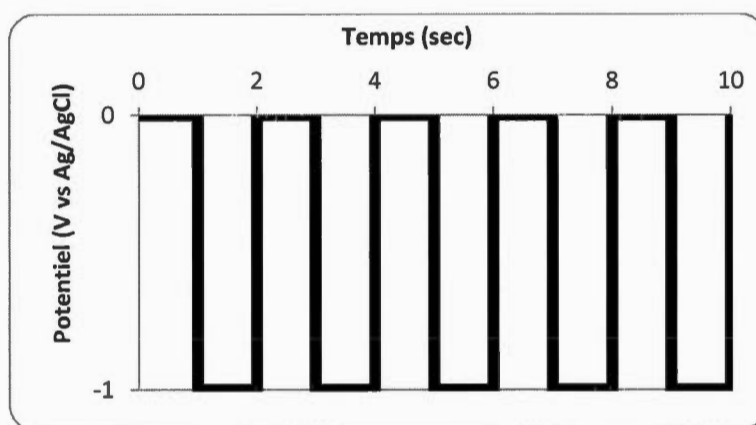
## 2.2 Préparation des électrodes de sulfure de cobalt

Un schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour les dépôts est présenté à la Figure 2.1. Les trois électrodes décrites précédemment (électrode de travail: verre/FTO, contre-électrode: grille de platine et électrode de référence: Ag/AgCl) sont immergées dans 50 mL de la solution de dépôt. Cette solution est composée de 150 mM de thiourée ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , Sigma-Aldrich, 99%) et de 5 mM de chlorure de cobalt hexahydraté ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 99%) dissous dans l'eau. Le pH de la solution (entre 8,6 et 9,2) est ajusté avec du  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Caledon 1525-1, 30% v/v) à l'aide d'un pH-mètre (VWR modèle SB20). L'électrode de référence est positionnée près de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique, et la contre-électrode fait face à l'électrode de travail.



**Figure 2.1** Schéma de la cellule électrochimique employée pour la déposition du sulfure de cobalt sur un substrat de verre/FTO.

La méthode d'électrodéposition utilisée est dite pulsée. La déposition est contrôlée par le logiciel CorrWare (Scribner Associates, version 2.80) interfacé à un multipotentiostat (Solartron Instruments, modèle 1470). Un pré-pulse est d'abord imposé à l'électrode de travail pendant 10 secondes, afin de traiter sa surface. Le cycle de potentiel suivant a été employé: -1,5 V vs Ag/AgCl pendant 1 seconde suivi du potentiel en circuit ouvert pendant 1 seconde. Ensuite, la déposition pulsée est réalisée en appliquant un potentiel de -1,0 V vs Ag/AgCl (temps de pulse:  $\geq 0,5$  s) en alternance avec le potentiel en circuit ouvert (temps de pause:  $\geq 1$  s) (Fig. 2.2). Le temps total de déposition a été varié entre 15 et 75 min. Après l'électrodéposition, les électrodes sont rincées avec de l'eau nanopure puis séchées à l'air libre. Après quelques heures, les électrodes sont entreposées dans une étuve sous vide pour les conserver. Les électrodes doivent être séchées pendant une nuit complète pour garantir leur stabilité mécanique avant d'être caractérisées par différentes techniques expérimentales. Plusieurs électrodes ont été déposées en utilisant les mêmes paramètres (pH de la solution de déposition, temps de pulse et de pause, temps de déposition total) pour valider la reproductibilité de la méthode.



**Figure 2.2** Représentation graphique typique de l'électrodéposition pulsée: potentiel (V vs Ag/AgCl) en fonction du temps (sec).

### 2.3 Préparation de la solution électrolytique pour l'analyse électrochimique des électrodes de CoS/FTO

La solution électrolytique utilisée pour caractériser les électrodes de sulfure de cobalt (ci-après symbolisé CoS pour plus de simplicité) est constituée de 20 mM de disulfure di-5-(1-méthyltétrazole) ( $T_2$ ) et de 200 mM de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP, Sigma-Aldrich 99,0 %) dans un mélange de solvants organiques composé de N,N diméthylformamide (DMF, Sigma-Aldrich, anhydre 99,8 %) et de diméthylsulfoxyde (DMSO, Sigma-Aldrich, anhydre 99,9%) en proportion volumique 60%/40% v/v. Le DMSO est un solvant aprotique qui permet de bien dissoudre les composés utilisés. Par contre, il est très visqueux et doit être mélangé avec du DMF pour diminuer la viscosité de la solution électrolytique et ainsi favoriser le transport des charges. Le TBAP est un sel support qui permet d'augmenter la conductivité ionique de la solution. Enfin, le disulfure  $T_2$  (espèce oxydée) est le composé électroactif qui permet de caractériser l'activité catalytique des différentes électrodes. L'espèce réduite (ion thiolate,  $T^-$ ) n'a pas été ajoutée à la solution électrolytique puisque l'électrode de CoS/FTO est employée comme cathode dans la cellule solaire (réduction des espèces oxydées).

Le  $T_2$  a été synthétisé au laboratoire à partir de l'acide 1-méthyl 5-thiotétrazole, un produit commercial (HT, Sigma-Aldrich, 98%). La première étape de la synthèse consiste à ajouter 5,8 g de HT dans de l'eau nanopure à 50 °C suivi d'une agitation pendant 30 min. Par la suite, 5 mL de NaOH 10 N sont ajoutés à la solution acide (neutralisation) qui est agitée pendant un autre 30 min. Après, les ions  $T^-$  sont oxydés par 5,7 g d'iode ( $I_2$ , Sigma-Aldrich, 99,8%) et un précipité blanc ( $T_2$ ) est alors formé. Ce dernier est filtré sous vide et rincé avec de l'eau nanopure froide, avant d'être séché pendant 48 h sous vide. Cette méthode a été inspirée de celle rapportée par Philias et Marsan<sup>86</sup>.

## 2.4 Montage de la cellule électrochimique pour les caractérisations électrochimiques

La cellule électrochimique décrite dans cette section est utilisée pour les analyses par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique. La cellule en verre comprend 15 mL de solution électrolytique, ainsi que trois électrodes, soit une électrode de travail (CoS/FTO:  $1\text{ cm}^2$ ), une contre-électrode (grille de platine de 100 mesh:  $4\text{ cm}^2$ ) et une électrode de référence (fil d'Ag). L'électrode de référence et la contre-électrode sont nettoyées entre chaque utilisation. Le fil d'Ag est poli avec un papier sablé à petit grain et la grille de platine est flambée à l'aide d'un bec Bunsen.

Le fil d'argent utilisé comme référence est en fait une pseudo-référence puisque son potentiel varie selon le milieu électrolytique employé, qui demeure toutefois constant dans notre étude. Cette électrode nous permet de comparer le comportement des électrodes de CoS, et il n'est donc pas nécessaire de connaître son potentiel exact par rapport à l'E.N.H. La grille de platine utilisée comme contre-électrode possède une surface géométrique plus grande que l'électrode de travail pour ne pas limiter le courant durant l'analyse. L'électrode de référence est installée le plus près possible de l'électrode de travail pour minimiser la résistance de la solution contenue entre ces électrodes, puis la contre-électrode est placée parallèlement à l'électrode de travail. Lorsque la cellule est montée, les électrodes sont branchées au multipotentioestat et les analyses électrochimiques sont contrôlées par le programme CorrWare.

## 2.5 Préparation de la photoanode pour la cellule solaire à pigment photosensible

Le semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ) de la photoanode est constitué de 3 couches minces. Les deux premières couches imprimées sur un substrat de verre/FTO sont à base d'une pâte transparente de  $\text{TiO}_2$  (anatase) (18NR-T, Dyesol) dont les particules possèdent

un diamètre compris entre 20 et 30 nm. Ces deux couches forment un film d'une épaisseur totale de l'ordre de 12  $\mu\text{m}$  dont la grande surface de contact favorise une bonne adsorption du colorant. La troisième couche est composée de  $\text{TiO}_2$  (mélange des phases anatase et rutile) avec des particules d'un diamètre de  $\sim 400$  nm (WER2-O, Dyesol). Cette dernière couche permet de diffuser la lumière vers la première couche de  $\text{TiO}_2$  et ainsi d'augmenter l'absorption de la lumière<sup>87</sup>.

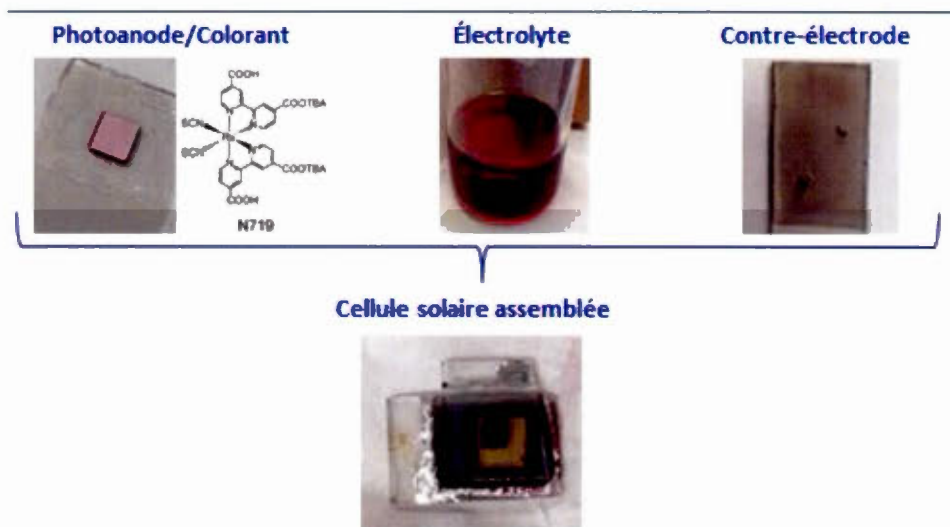
Chaque couche de  $\text{TiO}_2$  est appliquée par enduction sur un substrat de verre conducteur avec une imprimante à écran (Electric flat screen printer, Model AT25PA, Dyesol), puis séchée dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 15 min. Après l'application des trois couches, les électrodes sont recuites dans un four jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ . La programmation débute avec une rampe de chauffage de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  puis la température est maintenue constante pendant 15 min. Ensuite, la température est augmentée jusqu'à  $325^\circ\text{C}$  en 45 min et les électrodes sont maintenues à cette température pendant 5 min. Après, on augmente la température à  $375^\circ\text{C}$  et elle reste stable pendant 5 min. Finalement, la température est augmentée jusqu'à  $450^\circ\text{C}$  puis elle est maintenue constante pendant 30 min. Après le recuit, lorsque les électrodes sont refroidies, celles-ci sont trempées dans une solution de 0,05 M de tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ , Sigma Aldrich, 99,99%) pour traiter la surface des films. Ce traitement est fait pendant 30 min dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$ . Finalement, les films sont rincés avec de l'eau nanopure et recuits une nouvelle fois avec la même programmation de chauffage jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ . Le recuit des films de  $\text{TiO}_2$  provoque la croissance des grains (augmentation de la cristallinité des films); ainsi, le transport des charges est amélioré. Lorsque le film de  $\text{TiO}_2$  est formé, l'électrode est trempée dans une solution de 0,5 mM de di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) (colorant N719, Dyesol) dans l'éthanol à température ambiante pendant 24 heures. Ensuite, les films sont rincés avec de l'éthanol pour enlever le colorant excédent.

## 2.6 Assemblage et caractérisation de la cellule solaire

La cellule solaire à pigment photosensible, de type sandwich, est assemblée tel que présenté à la Figure 2.3. La contre-électrode (CoS/FTO) est assemblée avec la photoanode ( $\text{TiO}_2$ /colorant) à l'aide d'un scellant thermoplastique de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Surlyn®-30, Dyesol). Les électrodes sont pressées à chaud à l'aide d'une presse (E002-1233, Dyesol) pour les sceller, puis l'électrolyte commercial à base d'iode (EL-HPE, Dyesol) est inséré entre les deux électrodes à travers les trous de la contre-électrode. Finalement, ces trous sont scellés avec la membrane thermoplastique et une lame à microscope pour empêcher la perte d'électrolyte.

Les cellules assemblées sont caractérisées par deux techniques électrochimiques. Un simulateur solaire (PV measurements Inc., Model SASS) est utilisé pour fournir une illumination constante pendant les caractérisations. Ce simulateur est constitué d'une lampe au Xenon d'une puissance incidente de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  et d'un filtre solaire AM 1.5G. L'intensité de la lumière est calibrée à l'aide d'une cellule de référence en silicium et les cellules solaires sont masquées pour obtenir une surface d'illumination de  $0,185 \text{ cm}^2$ . Des courbes densité de courant-potentiel sont obtenues pour chaque cellule en appliquant un potentiel et en mesurant le photocourant résultant; les résultats sont analysés par le programme EC-Lab. De plus, les cellules sont caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) au potentiel en circuit ouvert avec un analyseur de fréquence/potentiostat/galvanostat (BioLogic, model VSP). L'amplitude d'oscillation du potentiel est de 10 mV et la fréquence est variée entre 400 kHz et 10 mHz.

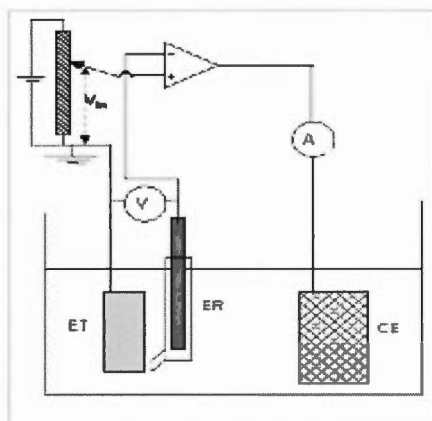




**Figure 2.3** Composantes d'une cellule solaire à pigment photosensible (DSSC).

## 2.7 Techniques de caractérisations électrochimiques

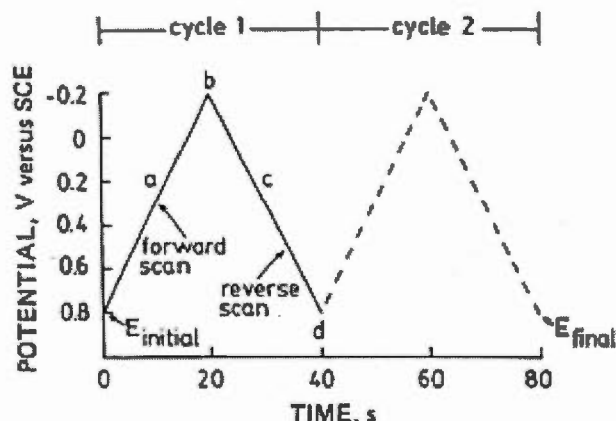
Les systèmes électrochimiques peuvent être étudiés à l'aide de quelques techniques expérimentales, dont la voltampérométrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces deux techniques nécessitent l'emploi d'un potentiostat qui permet d'appliquer un potentiel donné à une électrode, par rapport à une électrode de référence (ER), et de mesurer le courant associé à cette perturbation entre l'électrode de travail (ET) et la contre-électrode (CE) (Fig. 2.4). Aucun courant ne doit passer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence afin de maintenir constant le potentiel de cette dernière. Pour la SIE, un analyseur de fréquences est également requis pour imposer un balayage en fréquences et superposer une tension sinusoïdale à l'électrode de travail.



**Figure 2.4** Représentation simplifiée d'un potentiostat relié à un système électrochimique à trois électrodes.  $V_m$  représente la valeur du potentiel imposé à l'électrode de travail (ET). ER: électrode de référence ; CE: contre-électrode.<sup>88</sup>

### 2.7.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique simple et versatile qui permet, par exemple, d'étudier les réactions d'espèces électroactives contenues dans le milieu électrolytique qui se produisent aux électrodes. Cette technique est basée sur la mesure du courant généré lors d'un balayage en potentiel entre deux bornes prédéterminées; le potentiel des bornes dépend de la nature du couple redox et du solvant présents dans la solution. Les potentiels doivent être choisis pour permettre la réduction et l'oxydation des espèces redox sans affecter le solvant. Le balayage du potentiel se fait de façon linéaire, à une vitesse donnée, tel qu'illustré à la Figure 2.5. Un cycle (aller-retour) est représenté par un triangle dont la pente des droites indique la vitesse de balayage<sup>89</sup>.

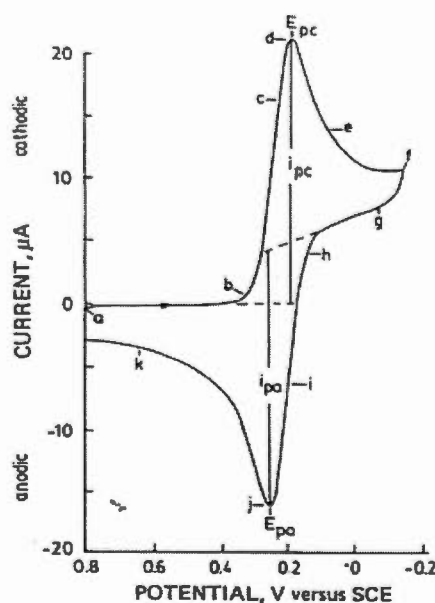


**Figure 2.5** Variation du potentiel en fonction du temps lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique<sup>89</sup>.

Plusieurs cycles peuvent être effectués l'un à la suite de l'autre. Le premier cycle débute à un potentiel dit initial ( $E_{\text{initial}} = 0,8 \text{ V}$  vs SCE dans l'exemple de la Fig. 2.5, où SCE représente l'électrode de calomel saturé) et le potentiel est varié linéairement dans le temps (segment a) jusqu'à atteindre une valeur assurant la réduction de l'espèce électroactive ( $-0,2 \text{ V}$  vs SCE dans cet exemple, point b). Ensuite, un balayage en potentiel inverse (segment c) est appliqué jusqu'à une valeur permettant l'oxydation de l'espèce réduite formée précédemment, correspondant au potentiel initial (point d). Plusieurs cycles successifs sont généralement effectués (Fig. 2.5).

À titre d'exemple, un voltampérogramme cyclique typique à une électrode de platine d'une solution aqueuse contenant l'espèce oxydée  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  est présenté à la Figure 2.6. Les deux pics observés sont associés à des réactions d'oxydoréduction qui se produisent à partir de potentiels caractéristiques des espèces impliquées. Lorsque le balayage est effectué vers des valeurs négatives de potentiel à partir de  $0,8 \text{ V}$  vs SCE (point a), le courant demeure nul jusqu'à  $\sim -0,42 \text{ V}$  (point b) puis augmente rapidement jusqu'à  $\sim -0,2 \text{ V}$  (point d) qui correspond au potentiel de pic cathodique ( $E_{\text{pc}}$ ). Entre ce potentiel et  $-0,2 \text{ V}$  (point f), le courant diminue en raison de la diminution de la

concentration des espèces  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  à la surface de l'électrode (courant contrôlé par la diffusion des espèces oxydées). Par la suite, lors du balayage de retour (vers des valeurs de potentiel plus positives), le phénomène inverse se produit, avec l'apparition d'un courant anodique autour de 0,15 V (point h) qui augmente jusqu'à ~0,25 V (point j), correspondant au potentiel de pic anodique ( $E_{pa}$ ). Entre ce potentiel et 0,8 V, le courant décroît du fait de la diminution de la concentration des espèces réduites ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) à la surface de l'électrode. À chaque potentiel de pic correspond un courant de pic ( $I_{pc}$  et  $I_{pa}$ ).



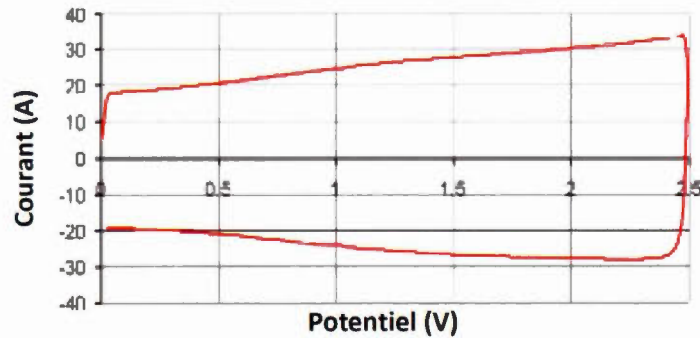
**Figure 2.6** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de platine (ET) dans une solution aqueuse de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  contenant l'électrolyte support  $\text{KNO}_3$ , à une vitesse de balayage de 50 mV/s<sup>89</sup>.

Le courant mesuré est constitué de deux composantes, soit le courant faradique et le courant capacitif. Le courant faradique est lié à la vitesse des réactions d'oxydoréduction qui se produisent aux électrodes. Comme ce courant dépend de la superficie de l'électrode, il est généralement exprimé en fonction de sa surface géométrique ou électrochimiquement active, cette dernière tenant compte du facteur de rugosité de l'électrode ( $A/cm^2$ ). Le courant capacitif, quant à lui, est lié à la formation d'une double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte, soit la couche d'Helmholtz. Ce courant dépend aussi de la superficie de l'électrode<sup>90</sup>.

Tel qu'illustré à la Figure 2.6, le courant (faradique) de pic cathodique est déterminé en soustrayant la ligne de base se prolongeant au-delà du point b du courant observé au point d. De la même manière, le courant de pic anodique est donné par la différence entre le courant correspondant au point j et le prolongement du courant capacitif observé au point h.

À partir d'une zone de potentiel d'un voltampérogramme cyclique où il n'y a pas de courant faradique, il est possible de déterminer le facteur de rugosité ( $F_R$ ) d'une électrode. Tout d'abord, la capacité de la double couche électrique ( $C_{dc}$ ) est calculée à partir de la valeur de la pente d'un graphique du courant capacitif ( $I_{cap}$ ) anodique ou cathodique en fonction de la vitesse de balayage en potentiel ( $dE/dt$ ). Pour ce faire, des voltampérogrammes doivent être enregistrés dans cette zone de potentiel à différentes vitesses de balayage; la Figure 2.7 présente un exemple de voltampérogramme cyclique obtenu dans une zone capacitive à une vitesse de balayage donnée. Idéalement, le courant demeure constant entre les bornes de potentiel.

$$C_{dc} = \partial I_{cap} / \partial (dE/dt) \quad (2.1)$$



**Figure 2.7** Exemple de voltampérogramme cyclique pour un condensateur<sup>90</sup>.

Le facteur de rugosité de l'électrode est obtenu en divisant  $C_{dc}$  par sa surface géométrique ( $S_{géo}$ ) et ensuite par la capacité de double couche par unité de surface estimée pour une surface lisse ( $C_{dc,lisse}$ ):

$$F_R = C_{dc} / S_{géo} / C_{dc,lisse} \quad (2.2)$$

Par ailleurs, l'analyse d'un voltampérogramme cyclique permet de déterminer si une réaction électrochimique simple est limitée par la diffusion ou limitée par la cinétique. Lorsqu'une réaction est limitée par la diffusion, la réaction est dite réversible (cinétique rapide). Lorsqu'une réaction est limitée partiellement par la cinétique, la réaction est alors dite quasi-réversible, et lorsque la réaction est complètement contrôlée par la cinétique (cinétique lente), la réaction est irréversible<sup>91</sup>. Dans le cas d'un système réversible à température ambiante, la différence de potentiel ( $\Delta E_p$ ) entre le pic cathodique et le pic anodique, donnée par l'Équation 2.3, ne varie pas avec la vitesse de balayage en potentiel. Donc, pour un système rapide, la différence de potentiel dépend seulement du nombre d'électrons échangés pendant la réaction ( $n$ )<sup>92</sup>.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{59 \text{ mV}}{n} \quad (2.3)$$

Pour des systèmes électrochimiques quasi-réversibles et irréversibles, les équations mathématiques pour déterminer la valeur de la différence de potentiel  $\Delta E_p$  sont

beaucoup plus complexes et comprennent plusieurs paramètres. Pour un système quasi-réversible, l'intervalle  $\Delta E_p$  devient plus grand que pour un système réversible et dépend de plusieurs facteurs dont la constante de vitesse de la réaction. Pour un système irréversible, le pic de retour sur le voltampérogramme n'apparaît pas ou est observé avec un intervalle  $\Delta E_p$  très élevé. Dans ce dernier cas, le rapport entre les intensités de pics anodique et cathodique est très inférieur à 1. Donc, avec ces différentes caractéristiques, il est possible de déterminer si le système électrochimique étudié est réversible, irréversible ou quasi-réversible.

La voltampérométrie cyclique est une technique simple, rapide et peu dispendieuse qui permet de caractériser un système électrochimique par l'analyse des réactions redox qui se produisent aux électrodes. Il est ainsi possible de déterminer le potentiel standard apparent d'un couple redox. Cette technique permet aussi d'évaluer la stabilité d'une électrode en effectuant plusieurs cycles.

Dans ce projet de recherche, la voltampérométrie cyclique a été principalement utilisée pour déterminer les propriétés catalytiques des électrodes de sulfure de cobalt. Cette technique a permis d'analyser rapidement les différentes électrodes en fonction de leurs paramètres de déposition et de déterminer les électrodes les plus catalytiques pour la réduction des espèces disulfures présentes dans la solution électrolytique (voir section 2.3). L'analyse des électrodes a été effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes (voir section 2.4) à l'aide d'un multipotentioestat (Solartron, modèle 1470) et du logiciel CorrWare (Scribner Associates, version 2.80). Le traitement des données a été réalisé via le logiciel CorrView (Scribner Associates, version 2.70).

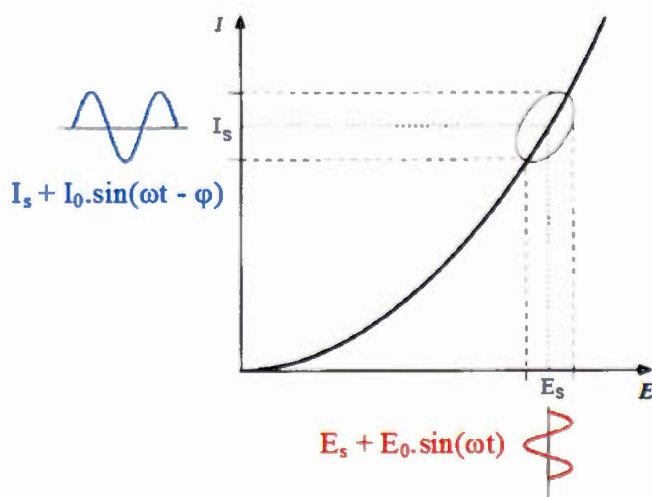
### 2.7.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique d'analyse simple à effectuer, mais très complexe à analyser. L'impédance repose sur l'application d'une petite variation de potentiel sinusoïdale autour d'un potentiel fixe et sur la mesure de l'amplitude du courant qui en résulte. Les mesures sont faites en variant la fréquence, des hautes fréquences vers les basses fréquences. Cette méthode d'analyse permet de caractériser un système électrochimique en le comparant à un circuit électrique équivalent contenant essentiellement des capacités et des résistances<sup>93</sup>. Un système électrochimique subit deux types de phénomène, soit le transfert de charge et le transport de matière, qui affectent la cinétique de réactions. Le transfert de charge est présent pendant les réactions d'oxydoréduction entre l'électrode et l'électrolyte, alors que le transport de matière est décrit par la diffusion des espèces vers les électrodes. Ces deux phénomènes sont représentés sur un diagramme d'impédance, à partir duquel nous pouvons déterminer, entre autres paramètres, la résistance de transfert de charge ainsi que la résistance associée au transport de matière.

Avant de faire une analyse par SIE, il faut d'abord s'assurer que le système électrochimique possède un comportement linéaire entre le potentiel et le courant au potentiel utilisé pour l'analyse. Si cette relation n'est pas linéaire, le signal résultant de l'analyse ne sera pas sinusoïdal et les résultats seront très difficiles à interpréter.

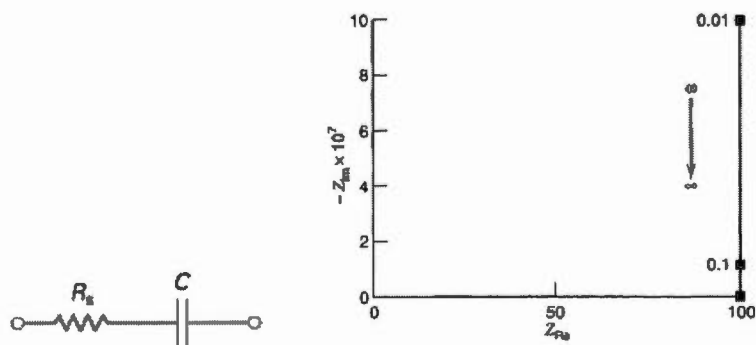


Lorsque les deux signaux sinusoïdaux (potentiel et courant) sont enregistrés, une ellipse peut être tracée sur la courbe du courant en fonction du potentiel, comme le montre la Figure 2.8. Sur cette figure,  $I_s$  et  $E_s$  représentent, respectivement, le courant continu et la tension de polarisation continue,  $I_0$  et  $E_0$  sont respectivement le courant sinusoïdal de faible amplitude et la tension sinusoïdale de faible amplitude superposée à la tension continue,  $\omega$  est la fréquence angulaire,  $\varphi$  est l'angle de phase et  $t$  est le temps. Dans ce cas, il est possible de faire une analyse d'impédance sur ce système et ainsi caractériser l'interface entre l'électrode et l'électrolyte à différents potentiels (déplacement de l'ellipse sur la courbe)<sup>93</sup>.

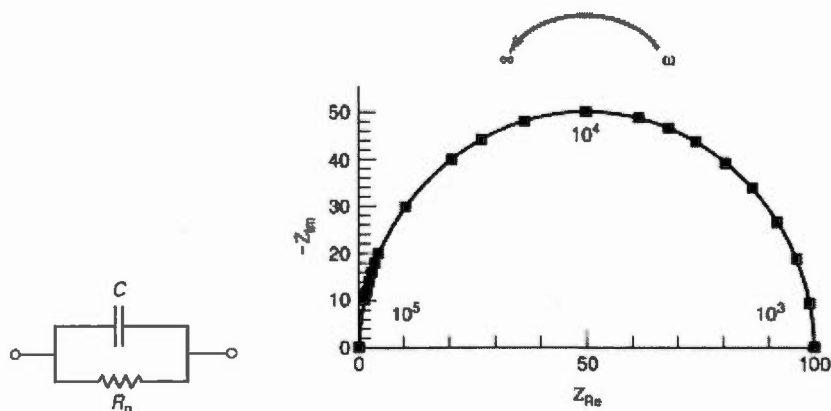


**Figure 2.8** Représentation de la partie linéaire dans la relation entre le potentiel et le courant dans une expérience de spectroscopie d'impédance. Les paramètres sont définis dans le texte<sup>93</sup>.

Comme l'interprétation d'un diagramme d'impédance est très complexe, des modèles théoriques simplifiés ont été établis. Ces modèles sont représentés par des circuits électriques équivalents aux systèmes électrochimiques analysés. Un diagramme de Nyquist illustre la partie imaginaire de l'impédance ( $-Z_{Im}$ ) en fonction de sa partie réelle ( $Z_{Re}$ ). La partie imaginaire est de nature capacitive alors que la partie réelle est résistive. Ainsi, le modèle d'une résistance pure serait représenté par un point sur l'axe des  $Z_{Re}$ , alors qu'une capacité pure serait représentée par une droite verticale sur l'axe des  $Z_{Im}$ . En conséquence, si on construit un circuit électrique d'une résistance en série avec une capacité, on obtiendrait sur le diagramme de Nyquist une ligne verticale parallèle à l'axe des  $Z_{Im}$  à une distance sur l'axe des  $Z_{Re}$  correspondant à la valeur de la résistance, tel que démontré à la Figure 2.9. Par ailleurs, le modèle d'un circuit électrique d'une résistance en parallèle avec une capacité sera représenté par un demi-cercle sur le diagramme de Nyquist, tel qu'illustré à la Figure 2.10.

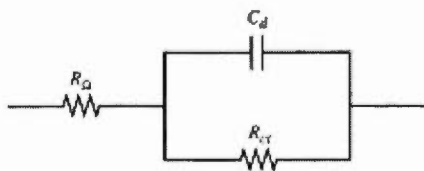


**Figure 2.9** Représentation d'un circuit électrique équivalent à une résistance ( $R_s$ ) de 100  $\Omega$  en série avec une capacité ( $C$ ) dans un diagramme de Nyquist.  $\omega$  représente la fréquence angulaire qui augmente lorsque l'on s'approche de l'axe des  $Z_{Re}$ .<sup>94</sup>



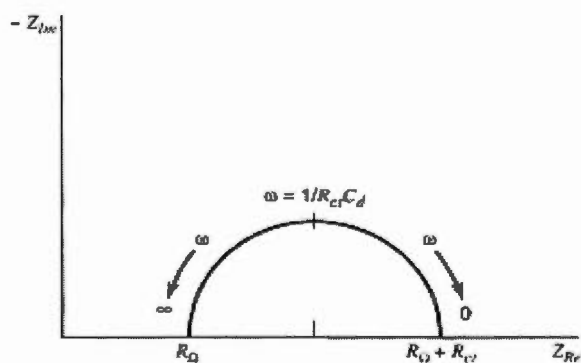
**Figure 2.10** Représentation d'un circuit électrique équivalent à une résistance ( $R_p$ ) de  $100\ \Omega$  en parallèle avec une capacité ( $C$ ) dans un diagramme de Nyquist.  $\omega$  représente la fréquence angulaire qui augmente lorsque l'on se rapproche de l'axe des  $Z_{Im}^{94}$ .

Pour s'approcher de la représentation d'un système électrochimique réel, il faut tenir compte de plusieurs modèles de circuit électrique équivalent. En général, un système électrochimique est composé minimalement d'une résistance en série avec un module constitué d'une capacité et d'une résistance en parallèle (Fig. 2.11). La résistance en série ( $R_\Omega$ ) provient de plusieurs paramètres dont la résistance de l'électrolyte, du matériau d'électrode et des contacts électriques. La capacité ( $C_d$ ) provient de la double couche électrique qui se forme à l'interface de l'électrode quand celle-ci est immergée dans la solution électrolytique. Enfin, la résistance en parallèle ( $R_{ct}$ ) est due au transfert de charge à l'électrode de travail.



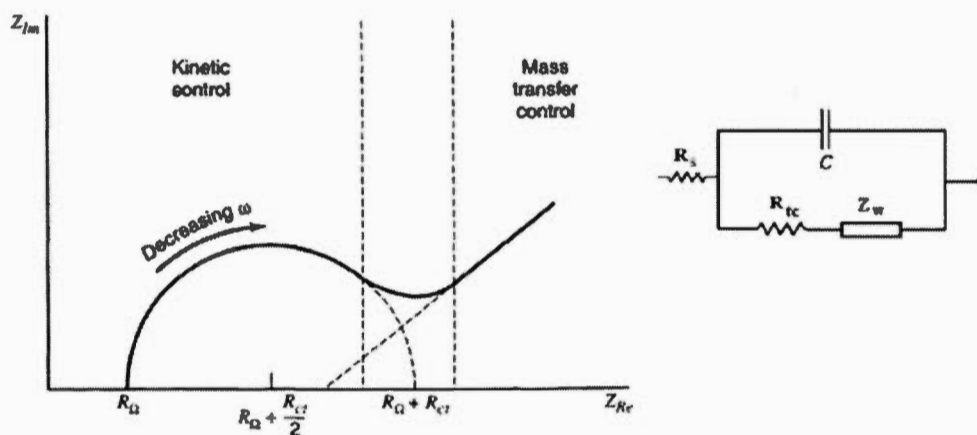
**Figure 2.11** Représentation d'un circuit électrique équivalent généralement utilisé pour expliquer l'impédance d'un système électrochimique.  $R_\Omega$  est la résistance en série,  $R_{ct}$  est la résistance en parallèle (transfert de charge) et  $C_d$  est la capacité de la double couche électrique<sup>94</sup>.

Ce circuit électrique représenté sur un diagramme de Nyquist donne un demi-cercle décalé de l'axe des  $Z_{lm}$  d'une valeur égale à la résistance en série du système, tel que démontré à la Figure 2.12.



**Figure 2.12** Diagramme de Nyquist associé à une résistance en série ( $R_\Omega$ ) avec un module constitué d'une capacité ( $C_d$ ) et d'une résistance en parallèle ( $R_{ct}$ ).  $\omega$  représente la fréquence angulaire qui augmente lorsque l'on se rapproche de l'axe des  $Z_{lm}$ <sup>94</sup>.

Afin de représenter plus fidèlement le circuit électrique équivalent d'un système électrochimique général, nous devons tenir compte d'un paramètre additionnel. En effet, tel que mentionné précédemment, un système électrochimique subit des phénomènes de transfert de charge et de transport de matière. Ainsi, une composante liée au transport de matière doit être ajoutée au circuit équivalent de la Figure 2.11. Le transport de matière est contrôlé par une impédance de Warburg dont la relation se traduit, sur le diagramme de Nyquist, par une droite idéalement inclinée à un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des  $Z_{Re}$  dans la zone des basses fréquences (Fig. 2.13). Si les diagrammes de Nyquist obtenus avec le système électrochimique étudié dans ce travail possèdent l'allure de celui illustré à la Figure 2.13, cela signifiera que tous les éléments du circuit électrique équivalent y étant associés sont présents et actifs.



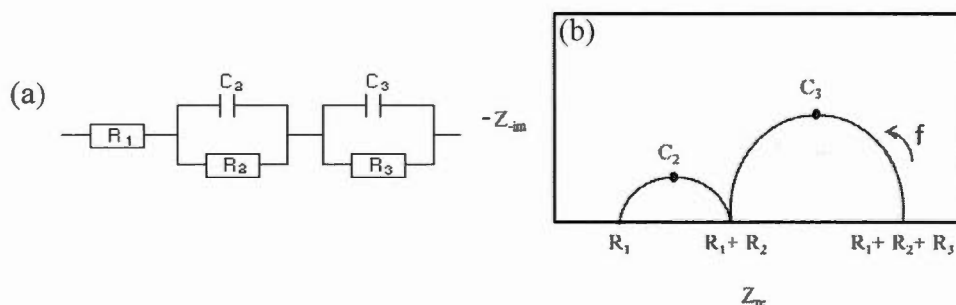
**Figure 2.13** Diagramme de Nyquist associé à une résistance en série ( $R_\Omega$ ) avec un module constitué d'une capacité ( $C$ ) en parallèle avec une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et une impédance de Warburg ( $Z_w$ )<sup>94</sup>.

Dans ce travail, l'analyse par SIE a été effectuée pour (i) déterminer la capacité de la double couche électrique des électrodes de sulfure de cobalt, donnant une idée de leur surface électrochimiquement active relative, et (ii) obtenir puis comparer les valeurs de résistances et de capacités associées aux cellules solaires basées sur le modèle de la Figure 2.14a. Les analyses pour la détermination des capacités de double couche des électrodes de sulfure de cobalt ont été réalisées à l'aide d'un multipotentiohistat (Solartron Instruments, modèle 1470) et d'un analyseur de fréquence (Solartron Instruments, modèle 1255B). Les logiciels ZPlot (Scribner Associates, version 2.80) et ZView (Scribner Associates, version 2.70) ont été employés, respectivement, pour le contrôle des paramètres expérimentaux et l'analyse des résultats. Les fréquences ont été balayées entre 400 kHz et 10 mHz avec une variation de potentiel d'une amplitude de 10 mV. La capacité de la double couche des électrodes a été déterminée à l'aide du diagramme de Bode ( $\log |Z|$  vs  $\log f$ ), enregistré à une tension située dans la zone capacitive de l'électrode, et de l'Équation 2.4:

$$C = 1/2\pi f|Z| \quad (2.4)$$

où C représente la capacité de la double couche, f est la fréquence et  $|Z|$  est le module de l'impédance. Lorsque la fréquence est égale à 0,16 Hz, la fréquence angulaire ( $2\pi f$ ) est égale à 1, et alors  $C = 1/|Z|$ . Il devient alors simple de déterminer la capacité de la double couche des électrodes.

La SIE a également été employée pour déterminer les résistances et capacités des cellules solaires fabriquées dans ce travail. Cette analyse a été réalisée à l'aide d'un potentiostat/galvanostat analyseur de fréquence (BioLogic, model VSP). Les paramètres d'analyse utilisés pour les cellules sont les mêmes que ceux employés pour la détermination des capacités de double couche des électrodes (oscillation du potentiel de 10 mV et fréquences comprises entre 400 kHz et 10 mHz).



**Figure 2.14** (a) Représentation du circuit électrique équivalent d'une cellule solaire à pigment photosensible avec une résistance ( $R_1$ ) en série avec deux circuits RC en parallèle ( $R_2C_2$  et  $R_3C_3$ ), et (b) représentation du circuit électrique dans un diagramme de Nyquist<sup>95</sup>.

## 2.8 Technique de caractérisation de surface

### 2.8.1 Spectroscopie du photoélectron X (XPS)

La spectroscopie du photoélectron X est une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure électronique des molécules à la surface d'un échantillon, jusqu'à  $\sim 10$  nm de profondeur. Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons pour déterminer l'énergie de liaison d'un atome. Cette analyse peut être réalisée sur un solide, un liquide et même un gaz. La spectroscopie du photoélectron X porte un nom différent selon la source d'énergie utilisée, soit des rayons X mous (XPS: étude des orbitales atomiques de cœur) ou des rayons ultraviolets (UPS: étude des orbitales moléculaires de valence)<sup>96</sup>. Dans ce travail, nous utilisons une source de rayons X à faible énergie (1,5 keV) pour provoquer l'effet photoélectrique (émission d'un électron provenant notamment des couches internes de l'atome irradié). L'échantillon est placé sous vide pour faciliter la transmission des photoélectrons émis vers l'analyseur. Les photoélectrons sont caractérisés par une énergie cinétique ( $E_c$ ) liée à l'énergie des rayons X ( $h\nu$ ) et à

l'énergie de liaison de l'atome ( $E_L$ ), selon l'équation d'Einstein (équation de conservation de l'énergie):

$$E_c = h\nu - E_L - \phi \quad (2.5)$$

où  $\phi$  représente la fonction travail du spectromètre.

Il est possible de modifier cette équation en définissant l'énergie de liaison. Avant l'émission d'un photoélectron, l'énergie totale du système est équivalente à l'énergie des rayons X ( $h\nu$ ) additionnée de l'énergie de l'atome ciblé dans son état initial ( $E_i$ ). Après l'émission du photoélectron, l'énergie totale du système correspond à l'énergie cinétique du photoélectron ( $E_c$ ) en plus de l'énergie de l'atome ionisé dans son état final ( $E_f$ ). Donc, en égalant l'énergie totale avant et après l'émission d'un photoélectron et en comparant avec l'équation d'Einstein, nous pouvons définir l'énergie de liaison par la différence d'énergie entre l'atome à son état initial et à son état final (énergie nécessaire pour arracher le photoélectron de l'atome), en tenant compte de la fonction travail de l'instrument:

$$h\nu + E_i = E_c + E_f \quad (2.6)$$

$$h\nu - E_c = E_f - E_i = E_L + \phi \quad (2.7)$$

L'énergie de liaison permet de construire les spectres XPS. Ce paramètre est différent pour chaque atome et pour chaque degré d'oxydation puisque leur structure électronique est unique. La position des pics sur les spectres permet de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes ainsi que le degré d'oxydation des éléments en fonction du déplacement chimique. Tous les éléments du tableau périodique peuvent être détectés par l'analyse XPS sauf l'hydrogène et l'hélium à cause de leur orbitale unique<sup>97</sup>.

Dans ce travail, les mesures ont été réalisées sur plusieurs films de sulfure de cobalt déposés sur un verre conducteur (FTO). Les analyses XPS ont permis d'identifier les



molécules présentes à la surface des films (sulfure de cobalt et impuretés) ainsi que leur proportion. Les proportions ont été déterminées à partir de l'aire des pics mesurée en mode haute résolution. Les analyses ont été réalisées pour les niveaux Co  $2p_{3/2}$  et S  $2p_{3/2}$ . L'appareil utilisé était un spectromètre PHI 5600 latter de Physical Electronics. La source de rayons X utilisée provient d'une anode d'aluminium de 1486,6 eV à 400 W. La surface analysée était de  $0,016 \text{ cm}^2$  avec un angle de  $45^\circ$ . Le logiciel utilisé pour l'analyse des spectres était CasaXPS (version 2.3.16). La référence utilisée pour tous les spectres était l'orbitale 1s du carbone, dont l'énergie a été fixée à 285 eV.

## 2.9 Technique de caractérisation de volume

### 2.9.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman fait partie des spectroscopies vibrationnelles; elle permet donc d'analyser un échantillon selon ses différentes vibrations moléculaires lorsque celui-ci est illuminé par une source monochromatique. Ces vibrations sont caractéristiques de l'échantillon étudié. L'analyse peut se faire sur un échantillon solide, liquide ou gazeux sans aucune préparation particulière. De plus, cette analyse est non destructive pour l'échantillon<sup>98</sup>. La spectroscopie Raman peut être utilisée pour une analyse qualitative et quantitative. L'analyse qualitative est effectuée en mesurant la fréquence des radiations émises et l'analyse quantitative est effectuée en mesurant leur intensité.

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, donc sur la différence entre la fréquence des radiations monochromatiques initiales et la fréquence des radiations diffusées. Pendant l'analyse, l'échantillon est illuminé par une source monochromatique de forte puissance (laser) qui interagit avec les molécules de l'échantillon et génère une lumière diffuse. Cette dernière possède une fréquence

différente de la lumière incidente et cette différence est utilisée pour construire les spectres. Les spectres Raman sont donc construits avec les collisions inélastiques entre le faisceau incident et les molécules de l'échantillon. De plus, il est essentiel d'avoir un changement dans la polarisabilité de la molécule pendant la vibration moléculaire pour obtenir un spectre Raman.

Quand un faisceau monochromatique frappe un échantillon, il interagit avec l'échantillon et il est diffusé dans toutes les directions. La plupart des faisceaux diffusés ont une fréquence égale au faisceau incident; ce phénomène constitue la diffusion de Rayleigh. Cependant, une petite partie des faisceaux diffusés sont caractérisés par une fréquence différente; ces faisceaux constituent la diffusion Raman qui peut être différenciée en deux types de bande, les bandes Stokes et les bandes anti-Stokes. Les bandes Stokes apparaissent quand la fréquence incidente est plus grande que la fréquence de diffusion. Lorsque la fréquence incidente est plus faible, ce sont des bandes anti-Stokes qui apparaissent. Les bandes Stokes représentent les transitions d'un bas niveau vers un plus haut niveau et elles sont plus intenses que les bandes anti-Stokes. Ainsi, dans la spectroscopie Raman, ce sont les bandes Stokes qui sont mesurées<sup>99</sup>.

Pour ce projet, la spectroscopie Raman a été utilisée pour détecter les molécules présentes dans le volume du matériau déposé. L'analyse a été réalisée avec un microscope Raman Renishaw InVia. Le laser utilisé avait une longueur d'onde de 514 nm et les résultats ont été traités avec le logiciel Wire.

## 2.10 Technique de caractérisation optique

### 2.10.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

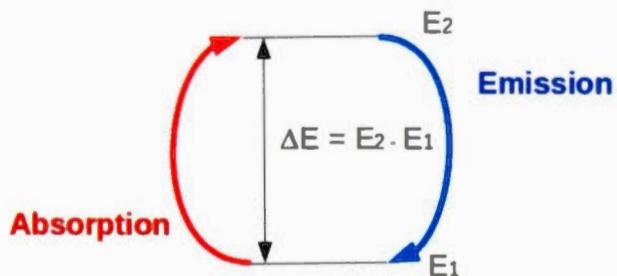
La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique d'analyse très commune réalisée dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 800 nm et 10 nm. Elle est fondée sur la propriété d'absorption des radiations lumineuses des molécules à différentes longueurs d'onde. L'absorbance (A) d'un échantillon est égale au logarithme du rapport de la lumière incidente ( $I_0$ ) sur la lumière transmise (I) par cet échantillon. Cette absorbance est reliée à la transmittance (T) par l'équation suivante<sup>100</sup>:

$$A = -\log T \quad (2.8)$$

L'opacité de l'échantillon, reliée à son épaisseur pour un matériau donné, est égale à l'inverse de la transmittance.

Les molécules sont caractérisées par deux niveaux énergétiques quantifiés,  $E_1$  et  $E_2$ . Si l'énergie de radiation est assez grande pour passer du niveau  $E_1$  à  $E_2$ , le système acquiert de l'énergie, donc on parle d'absorption. Le contraire est également possible, on peut passer du niveau  $E_2$  à  $E_1$ , et dans ce cas le système émet de l'énergie. L'énergie qui est absorbée ou émise dépend de la différence d'énergie entre ces deux niveaux (Figure 2.15), et cette différence dépend de la nature des molécules analysées.

D'un point de vue expérimental, la longueur d'onde d'un rayonnement absorbé est définie par la différence entre les niveaux d'énergie des molécules. Cette différence d'énergie nous renseigne sur la structure électronique des molécules. Donc, dans une analyse par spectroscopie UV-Visible, les spectres sont tracés avec les valeurs de rayonnement absorbées (absorbance) en fonction de la longueur d'onde<sup>100</sup>.



**Figure 2.15** Représentation des niveaux d'énergie impliqués lors des phénomènes d'absorption et d'émission<sup>100</sup>.

Dans ce travail, la spectroscopie d'absorption UV-Visible a été utilisée pour estimer de façon relative l'épaisseur des films de sulfure de cobalt déposés sur un substrat de verre conducteur (FTO), en déterminant la moyenne de leur transmittance. L'analyse a été réalisée avec un spectrophotomètre Agilent de modèle Cary Bio 100 avec un balayage des longueurs d'onde compris entre 400 nm et 800 nm. Les données ont été traitées avec le logiciel Excel.

## CHAPITRE III

### ARTICLE SCIENTIFIQUE

Pour remplacer le platine généralement utilisé dans les cellules à pigment photosensible, des électrodes de sulfure de cobalt ont été développées dans notre laboratoire. Ce matériau démontre de très bonnes propriétés catalytiques pour la réduction des espèces oxydées de l'électrolyte ( $I_3^-$ ), il est stable à long terme dans le solvant utilisé et beaucoup moins dispendieux que le platine. L'objectif de cette recherche est d'optimiser la méthode d'électrodéposition du sulfure de cobalt et d'utiliser cette électrode, ainsi que d'autres moins performantes, dans une cellule solaire. La méthode employée pour l'électrodéposition est basée sur une technique pulsée. L'optimisation de cette méthode se fait en variant plusieurs paramètres, tels que le pH du bain d'électrodéposition, le temps de déposition, le temps de pulse et le temps de pause. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour déterminer la composition chimique de surface et de volume des films, leur transmittance, leur surface active et leurs propriétés électrocatalytiques pour la réduction d'espèces disulfures organiques. De plus, quelques électrodes sélectionnées ont été étudiées comme contre-électrode dans des cellules solaires DSSC pour comprendre l'influence des paramètres de préparation de ces électrodes sur les caractéristiques électriques et photovoltaïques des dispositifs. Des rendements de conversion d'énergie prometteurs pour l'avenir des électrodes en sulfure de cobalt ont été obtenus.

Ce chapitre présente l'article soumis au Journal *Electrochimica Acta* dont je suis la première auteure. Les autres auteurs sont Dr. Hayet Cherfouh (UQAM), Dr. Nima

Benekhohal (McGill), le Professeur George Demopoulos (McGill) ainsi que le Professeur Benoît Marsan (UQAM). J'ai réalisé la recherche bibliographique ainsi que toutes les expériences reliées à cet article en plus du traitement et de l'analyse des données. De plus, j'ai rédigé la première version de l'article. Hayet Cherfouh a participé au traitement et à l'analyse des données relatives aux analyses XPS et Raman, en plus d'avoir effectué les premières corrections de l'article. Pour ce qui est de Nima Benekhohal, alors stagiaire postdoctoral au laboratoire du Professeur George Demopoulos de l'Université McGill, il a participé à l'assemblage des cellules solaires. Quant au Professeur Demopoulos, il a contribué financièrement au niveau du matériel nécessaire à la fabrication des cellules solaires. Enfin, le Professeur Benoît Marsan a supervisé le travail scientifique du projet et a apporté une contribution à l'analyse des données (résultats) en plus d'avoir corrigé les dernières versions de l'article.

## Pulsed electrodeposited cobalt sulfide catalytic films for DSSC counter electrode: influence of the deposition parameters

Caroline Sauvé<sup>a</sup>, Hayet Cherfouh<sup>a</sup>, Nima Parsi Benekohal<sup>b</sup>, George Demopoulos<sup>b</sup>, Benoît Marsan<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Département de chimie, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succursale Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3P8, Canada*

<sup>b</sup> *Mining and Materials Engineering Department, McGill University, Wong Building, 3610 University Street, Montreal, QC, H3A 0C5 Canada*

### 3.1 Abstract

Cobalt sulfide ( $\text{Co}_x\text{S}_y$ ) electrodes were developed to replace platinum in dye-sensitized solar cells (DSSCs). The pulsed electrodeposition method used in the present work, that includes application of a short potential pulse at a fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate before the main electrodeposition process, differs from the more usual static technique. Several deposition parameters (pH of the deposition bath, deposition time, pulse time and pause time) were studied. Contrarily to the surface composition, which is more oxidized, the bulk deposited films contains a larger proportion of cobalt sulfide. A greater deposition time is favoring the formation of CoS in the bulk, but also film surface oxidation. A longer deposition (45 min), as well as a greater pause time, is encouraging the competitive formation of surface metallic cobalt. On the other hand, using a longer pulse increases the film surface CoS contents. DSSC devices (glass/FTO/TiO<sub>2</sub>||dye N719||I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> containing electrolyte||CoS/FTO/glass) were assembled using different cobalt sulfide-based counter electrodes to learn about the impact of the deposited film properties on their performance in solar cells. The more efficient cell (6.9%) was obtained using a counter electrode prepared with a deposition time of 15 min (450 cycles, 1 s of pause and pulse times). This device has demonstrated the lowest charge transfer resistance at the counter electrode/electrolyte interface, owing to the greater proportion of

counter electrode surface CoS (less oxidized film) and larger active surface area. This work has shown the significant impact of the charge transfer resistance (counter electrode) on the device performance.

*Keywords:* Dye-sensitized solar cell, Counter electrode, Cobalt sulfide, Pulsed electrodeposition, Cyclic voltammetry, Electrochemical impedance spectroscopy

### 3.2 Introduction

The worldwide demand for energy is growing rapidly, therefore sustainable and renewable energy-based devices, such as solar cells, must be developed at a larger scale. The sun provides a power of 120 000 TW to the earth's surface, which corresponds to about 6 000 times the actual rate of world's energy consumption [1]. Photovoltaic cells convert directly solar energy into electrical energy. Among the various device structures reported in the literature, dye-sensitized solar cells (DSSCs) are defined as photoelectrochemical systems. They are characterized by a monolayer of sensitizing dye adsorbed onto a mesoporous large bandgap metal oxide electrode, such as  $\text{TiO}_2$ , interfaced with an electrolytic medium (liquid, ionic liquid, solid or gel) containing a redox couple, usually  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ; a catalytic counter electrode completes the device. DSSCs have attracted widespread interest because of their potential as a low manufacturing cost solar cell technology and because of their good certified energy conversion efficiency of 11.9 % [2]. Furthermore, measurements suggest lifetimes exceeding 10 years under operational conditions [3]. In addition, DSSCs are more efficient than other solar cells under diffuse light and at high temperature. They also offer the opportunity to make several cell designs, such as flexible cells, cells of different colors according to the dye used and with different degrees of transparency [4].



The counter electrode is a key component of the DSSC. Indeed, it catalyses the reduction reaction of the redox mediator oxidized species, which are produced at the  $\text{TiO}_2$  electrode, in order to regenerate dye molecules that had lost an electron following injection into the  $\text{TiO}_2$  conduction band upon dye photoexcitation. High-performance counter electrodes must have a low charge transfer resistance ( $R_{\text{ct}}$ ) to ensure a fast electron transfer at the electrode/electrolyte interface. In addition, the electrode must have a high roughness factor to provide a large active surface area in contact with the electrolyte. Also, the catalytic film thickness should be optimized to obtain good transparency properties (for front illumination of the device containing a transparent electrolyte) without sacrificing significant surface properties. Finally, the catalytic film should be stable in the electrolyte and have a good mechanical adhesion to the transparent conductive substrate, such as fluorine-doped tin oxide (FTO)/glass or indium tin oxide (ITO)/glass or ITO/flexible polymer substrate, to prevent its detachment from the substrate.

The most commonly used counter electrode in DSSCs is platinum. Platinum has excellent catalytic properties for the reduction of triiodide ( $\text{I}_3^-$ ) species contained in conventional DSSC electrolytic medium. However, platinum is a rare metal and hence very expensive. Also, it is unstable when put in contact with the iodide-containing electrolyte: the catalytic activity of Pt decreases when the exposure time to the electrolyte is increased, due to the formation of platinum tetraiodide ( $\text{PtI}_4$ ), which is fatal for cell efficiency [5]. These research findings have motivated scientists to develop new Pt-free counter electrode materials, particularly those based on carbon materials (carbon black, carbon nanotubes, graphene) [5-11], conducting polymers (polyaniline, polypyrrole, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) known as PEDOT) [12-17] or transition metal sulfides ( $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [18-21], with lower manufacturing cost and greater long-term stability. Among these compounds, metal sulfides, and more specifically  $\text{CoS}$ , were developed for their high electrocatalytic activities toward the reduction of  $\text{I}_3^-$  species, besides their low production cost and good stability.

According to Hodes *et al.* [22],  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$  and  $\text{CoS}$  thin films deposited on stainless steel act as good electrocatalysts for the reduction of aqueous polysulfide species ( $\text{S}_n^{2-}$ ), better than platinized Pt or carbon;  $\text{Cu}_2\text{S}$  is mechanically unstable in this electrolyte. Several years ago, that work inspired us to use cobalt sulfide to catalyse the reduction of organic disulfide species, namely di-5-(1-methyltetrazole) disulfide ( $\text{T}_2$ ) dissolved with the corresponding thiolate ion, 5-mercapto-1-methyltetrazole cesium salt ( $\text{Cs}^+\text{T}^-$ ), in a mixture of DMF and DMSO, and incorporated in poly(vinylidene fluoride), PVdF [16]. This gel electrolyte was used in electrochemical photovoltaic cells (EPCs):  $n\text{-CdSe}||\text{PVdF (20 wt\%)/DMF/DMSO (60/40) (80 wt\%)/1.34 M CsT/0.13 M T}_2||\text{CoS/ITO/glass}$ . Compared to bare ITO/glass,  $\text{CoS}$ -coated ITO/glass demonstrated a significant (25x) increase of the cell photocurrent. This result encouraged us to test the ability of  $\text{CoS}$  to break I-I ( $\text{I}_3^-$ ) bonds, as it is the case for S-S (disulfide) bounds. Cyclic voltammetry experiments have shown that  $\text{CoS}$  deposited as a quasi-transparent layer onto ITO/glass and immersed in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI-TFSI, an ionic liquid) containing 0.163 M 1-ethyl-3-methylimidazolium iodide (EMI-I) and 10 mM  $\text{I}_2$  (not in DSSC configuration) is more electrocatalytic than bulk Pt (disk electrode) for the reduction of triiodide species [23]. Afterwards, and for the first time, we have demonstrated that  $\text{CoS}$  is very effective in catalysing the reduction of triiodide to iodide in a DSSC, superseding the performance of Pt as an electrocatalyst [18]. For the first time, a flexible  $\text{CoS}$  deposited ITO/polyethylene naphthalate (PEN) film was used as the counter electrode in a DSSC, yielding 6.5% efficiency under illumination of AM 1.5G full sunlight ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) in conjunction with a Z907 sensitizer and an eutectic melt electrolyte.

Several methods of chemical deposition or electrodeposition of  $\text{CoS}_x$  thin films have been reported in the literature. The solution growth technique is interesting because of its low cost, simplicity and versatility. This method involves depositing a  $\text{CoS}$  film

onto a conducting glass substrate, as a result of reactions at 25°C between cobaltous chloride ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), the complexing agent triethanolamine (TEA), hydroxyl ions ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), thioacetamide (source of sulphur) and  $\text{O}_2$  [24]. One drawback of this method is the fact that the film thickness, and hence resistivity, cannot be easily controlled. Several chemical bath deposition methods exist, as they allow large area deposition. For instance, CoS thin films can be obtained by slow addition of a  $\text{Na}_2\text{S}$  solution to a solution containing  $\text{CoCl}_2$  at 60°C and in which is immersed a conducting glass substrate [25].

Two-step deposition of highly catalytic homogeneous and quasi-transparent CoS thin films onto ITO/glass or ITO/plastic substrates has been reported [23]. This method consists in room temperature galvanostatic deposition of a cobalt hydroxide thin layer, from a neutral  $\text{CoSO}_4$  aqueous solution, followed by chemical conversion of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  into CoS by dipping the electrode in an alkaline polysulfide ( $\text{Na}_2\text{S}$ , S, KOH) solution. In order to favor one-step electrochemical deposition, cyclic voltammetry can be used. As an example, Lin *et al.* [26] reported five-sweep-cycle potentiodynamic deposition of highly porous and catalytic CoS electrodes from a near-neutral aqueous solution containing  $\text{CoCl}_2$  and thiourea. However, presence of CoO and  $\text{Co}(\text{OH})_2$  impurities at the surface of the films reduces their electrocatalytic activity and stability. Potentiostatic deposition (applying a constant potential during the whole deposition time) of cobalt sulfide onto an ITO/plastic support, from a similar solution composition, is an interesting and easy way to obtain films exhibiting highly catalytic properties in flexible DSSCs [18]. However, the films are not very stable.

In order to enhance the film stability, pulsed electrodeposition of cobalt sulfide has been reported. Xiao *et al.* [27] deposited CoS/multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) hybrid films onto Ti foil substrates by sequential electrophoresis and pulsed potentiostatic deposition, with application of a potential of -0.8 V vs. Ag/AgCl

for 0.5 s, alternating with a potential of 0.2 V for 1 s for a total time of 200 s from an aqueous solution containing  $\text{CoCl}_2$  and thiourea. This film has better electrocatalytic activity for  $\text{I}_3^-$  reduction than Pt counter electrode. Under full sunlight illumination ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , AM 1.5G), the DSSC achieved a power conversion efficiency of 8.05%. Another pulsed electrodeposition method has been published by Lin *et al.* [28] who have applied alternately, and for several minutes, potentials of -1 V and 0.1 V vs. Ag/AgCl to prepare CoS thin films onto conducting glass substrate; the total deposition time was long, 73.5 minutes.

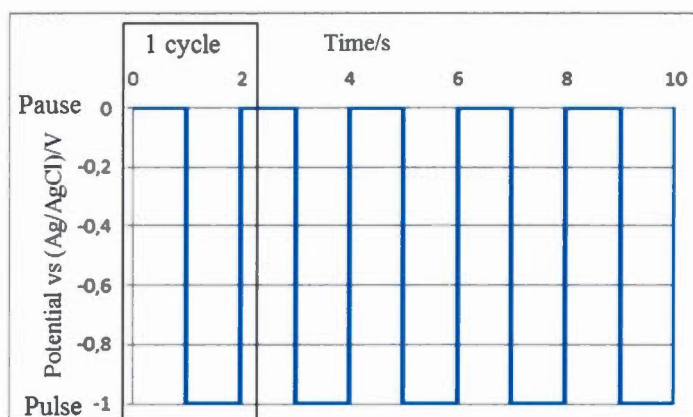
The pulsed electrodeposition method used in the present work differs from previously published methods. It consists of applying a short potential pulse before the main electrodeposition process. This pre-pulse step is very important, as it suitably organizes the surface of the conducting glass support and hence favors the formation of homogeneous and both mechanically and electrochemically stable cobalt sulfide electrodes. Furthermore, this method allows a better control of the film thickness and transparency. This work aims at optimizing the deposition method by applying a pre-pulse and by varying four parameters (pH of the solution, total deposition time, pulse time and pause time) with characterization of the film chemical properties, transmittance and electrocatalytic activity for the reduction of organic disulfide molecules ( $\text{T}_2$ ). Finally, several DSSC devices (glass/FTO/ $\text{TiO}_2$ ||dye N719|| $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  containing electrolyte||CoS/FTO/glass) were assembled to compare their electrical and photovoltaic characteristics for a better understanding of the key factors favoring enhanced device performance.

### 3.3 Experimental

#### 3.3.1 Electrodeposition of cobalt sulfide electrodes

Electrodeposition of cobalt sulfide films was performed in a glass cell with three electrodes including FTO/glass as the working electrode (Sigma-Aldrich,  $7 \text{ } \Omega/\square$ , 1

cm<sup>2</sup>), a Ag/AgCl reference electrode (0.22 V vs SHE, Basi inc., MF-2079) and a Pt counter electrode (platinum gauze, Alfa Aesar, 100 mesh, 99.9%, 4 cm<sup>2</sup>). The working electrode was previously washed in an ultrasonic bath with a solution of water and soap, then with acetone. The Pt counter electrode was cleaned into a flame prior to each use; the reference electrode was simply rinsed with nanopure water. The aqueous deposition solution (40 mL) contained 150 mM thiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, Sigma-Aldrich, 99%) and 5 mM cobalt chloride hexahydrate (CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 99%). The pH of the solution was varied (8.6 - 9.2) and adjusted using a pH meter (VWR, model SB20) and an ammonium hydroxide solution (NH<sub>4</sub>OH, Caledon 1525-1, 30% v/v). The solution must be alkaline in order to release S<sup>2-</sup> ions from thiourea:  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ . Pulsed electrodeposition was controlled by a multipotentiostat (Solartron Instruments, model 1470) connected to a PC computer and using CorrWare software (Scribner Associates, version 3.2c).



**Figure 3.1** Pulsed electrodeposition scheme for the preparation of cobalt sulfide electrodes. In this example, the pulse and pause times were set at 1 sec. *Deposition time (sec) = number of cycles x (pulse time + pause time).*

A pulse pre-treatment was applied to the conducting glass substrate for a total of 10 s before the main deposition process, alternately from open circuit condition (1 s) to -1.5 V vs. Ag/AgCl (1 s). Then, the electrodeposition of cobalt sulfide was carried out for several cycles. A cycle consisted in applying alternate potentials of -1.0 V vs. Ag/AgCl ( $\geq 0.5$  s: pulse time) and open circuit potential ( $\geq 1$  s: pause time) (Fig. 3.1). The total deposition time, which was set between 15 and 75 min, can be calculated using the following equation: *Deposition time (sec) = number of cycles  $\times$  (pulse time + pause time)*. Cathodic polarization of the FTO/glass substrate induces migration of  $\text{Co}^{2+}$  ions at its surface, which favors reaction with  $\text{S}^{2-}$  species to form CoS. Several cobalt sulfide films were deposited using the same parameters to validate the reproducibility of the method. The electrodes were characterized without any further treatment.

### 3.3.2 Characterization of the electrodes

#### 3.3.2.1 Surface and bulk characterization of the deposited films

The surface composition/contamination of cobalt sulfide electrodes was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS PHI 5600 latter, Physical Electronics). Monochromatic Al anode ( $\lambda$ : 1486.6 eV) at 400 W was used for the high-resolution spectra; the Co 2p<sub>3/2</sub> and S 2p<sub>1/2</sub>/S 2p<sub>3/2</sub> levels were deconvoluted. Analyses were performed without charge compensation at an angle of 45° to the surface; the analyzed surface was 0.016 cm<sup>2</sup>. The CasaXPS software was used to treat the data and the C 1s orbital set at 285.0 eV was used as the reference for all spectra. X-ray diffraction (XRD) analysis of the deposited films was not successful due to their very low thickness (~300 nm). Even *grazing-incidence* small-angle XRD did not give satisfactory results. Raman spectroscopy measurements were carried out to get information about the bulk chemistry of the deposited materials. The analyses were performed using a Renishaw InVia Raman microscope with a visible excitation at

514 nm and the Wire software. UV-Visible spectroscopy was used to obtain the deposited film transmittance, closely related to their thickness. The spectra were acquired over the 400-800 nm wavelength range using an Agilent Cary Bio 100 spectrophotometer.

### 3.3.2.2 Electrochemical properties of the deposited films

The electrochemical properties of the deposited films were examined by cyclic voltammetry using a multipotentiostat (Solartron Instruments, model 1470) interfaced with a PC. The softwares CorrWare (version 2.80) and CorrView (version 2.70) from Scribner Associates were used to run the analyses and to collect the data. A one-compartment electrochemical glass cell with a three-electrode configuration was used. The working electrode was cobalt sulfide deposited onto FTO/glass substrate ( $1\text{ cm}^2$ ). A  $4\text{ cm}^2$  platinum gauze (Alfa Aesar, 100 mesh, 99.9%) served as the counter electrode and a silver wire, positioned very close to the working electrode to minimize the ohmic drop within the solution, was used as the reference electrode. Prior to each experiment, the Pt electrode was passed through a flame and the Ag electrode was polished with a fine grain emery paper and rinsed in nanopure water.

The electrolytic solution (15 mL) was composed of 20 mM di-5-(1-methyltetrazole) disulfide ( $T_2$ , electroactive species, synthesized using a procedure described elsewhere [29]) and 200 mM tetra-*n*-butylammonium perchlorate (TBAP, supporting electrolyte, Sigma-Aldrich 99.0%) dissolved in a mixture of N,N-dimethylformamide (DMF, Sigma-Aldrich, anhydrous, 99.8%) and dimethylsulfoxide (DMSO, Sigma-Aldrich, anhydrous 99.9%), 60/40% v/v. DMSO is a good solvent for organic disulfide molecules whereas DMF will help to decrease the solution viscosity and hence to improve the transport of electroactive species towards the electrodes.  $T_2$  is the oxidized species of the disulfide/thiolate redox couple used in this work; it was synthesized as follows. 10 mL of a 10 M NaOH solution were added to 150 mL of an



aqueous solution containing 667 mM of 5-mercapto-1-methyltetrazole (HT, Aldrich, 98%); the resulting sodium salt (NaT) solution was kept under magnetic stirring for 30 min at 50 °C. Thiolate species ( $T^-$ ) were then oxidized with 25% excess of iodine,  $I_2$  (ACS);  $I_2$  was slowly added to the mixture and then stirred for 30 min at 50 °C. Once  $I_2$  has completely reacted, the final mixture was cooled in an ice bath until complete precipitation. The disulfide white crystals were filtrated, washed with nanopure water and ethanol under vacuum, and finally dried for 24 h at 70 °C.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to determine the cobalt sulfide electrode double-layer capacitance, which is directly proportional to their electrochemically active surface area. The experiments required the use of a multipotentiostat together with a frequency response analyzer (Solartron Instruments, model 1255B). The softwares ZPlot and ZView (version 3.2c, Scribner Associates) were used to control the measurements and to collect the data. The frequency of the superimposed alternating voltage (amplitude of 10 mV) was scanned from 400 kHz to 10 mHz at a dc potential located within the electrode capacitive zone.

### 3.3.3 Assembling of dye-sensitized solar cells (DSSCs)

Screen-printed triple layer of  $TiO_2$  particles was used as mesoporous photoelectrode in this work. Two successive films of 20-30 nm-sized anatase  $TiO_2$  particles, for a total thickness of  $\sim 12\ \mu m$ , were first printed (Electric flat screen printer, Model AT25PA, Dyesol) onto a FTO/glass substrate using a transparent titania paste (18NR-T, Dyesol). Each film was dried for 15 minutes in an oven before addition of the subsequent film. These layers provide a large contact area for better dye adsorption. These films were coated with a  $\sim 3\ \mu m$  thick layer of highly dispersed anatase light-scattering  $TiO_2$  particles (150-250 nm) (WER2-O, Dyesol). The whole assembly was annealed at 450 °C with a heating program for a total of 3.7 hours to increase the  $TiO_2$  film crystallinity for a better transport of charges. The sintered  $TiO_2$  electrodes



were then cooled down and dipped for 30 minutes in a 0.05 M titanium tetrachloride solution ( $\text{TiCl}_4$ , Sigma Aldrich 99.99%) for chemical treatment, rinsed with nanopure water and annealed for a second time using the above heating program. Afterwards, the electrodes were soaked in an ethanol solution containing 0.5 mM di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) (N719 dye, Dyesol) at room temperature for 24 hours, and rinsed with ethanol to remove extra dye. Then, the  $\text{TiO}_2$ /dye electrode was assembled with a cobalt sulfide/FTO/glass counter electrode. The photoanode and counter electrode were separated by a 30  $\mu\text{m}$  thick thermoplastic sealant (Surlyn®-30, Dyesol) and hot-pressed (E002-1233, Dyesol) to seal the cell. Finally, a solution containing the triiodide/iodide redox couple dissolved in a mixture of acetonitrile and valeronitrile with 4-ter-butylpyridine as an additive (EL-HPE, Dyesol) was introduced between the two electrodes through the injecting holes previously performed on the counter electrode. Finally, the holes were sealed with the thermoplastic sealant and a microscope glass slide to prevent the loss of solution.

### 3.3.4 Characterization of DSSCs

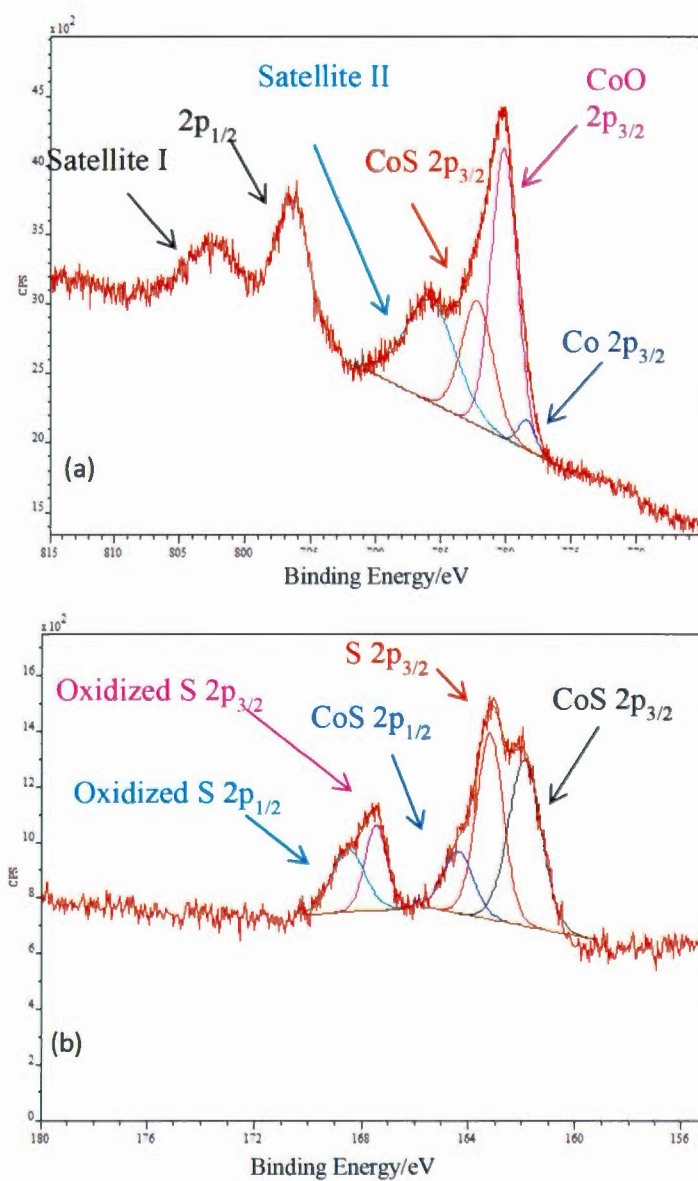
A solar simulator (PV measurements Inc., Model SASS) providing constant full sunlight illumination from a xenon light source ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , AM 1.5G) was used to characterize the solar cells. The intensity of light was calibrated with a reference silicon cell and the devices were masked to reach an illuminated surface area of  $0.185 \text{ cm}^2$ . Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out at open-circuit potential with a potentiostat/galvanostat/frequency response analyzer (BioLogic, model VSP). The oscillation potential amplitude was 10 mV and the frequency was swept between 400 kHz and 10 mHz. The current density-voltage (J-V) characteristics of the devices were obtained by applying potential bias to the cell and measuring the photocurrent response. The results were analyzed with the EC-Lab program.

### 3.4 Results and Discussion

#### 3.4.1 Surface chemical analysis of the deposited films

XPS analysis of the deposited films prepared under various experimental conditions were carried out to ascertain the formation of cobalt sulfide onto the conductive glass substrate (FTO/glass) and to observe the presence of any contaminant at the electrode surface. Figure 3.2a depicts the XPS spectrum of the cobalt Co 2p level, which reveals four distinct main peaks. The two peaks with the lowest binding energies are attributed to the cobalt 2p<sub>3/2</sub> level whereas those at higher binding energies are assigned to the cobalt 2p<sub>1/2</sub> level. The energy difference between the Co 2p<sub>1/2</sub> and Co 2p<sub>3/2</sub> peaks is 16.0 eV, which is in agreement with the value of 15.4 eV for Co<sup>2+</sup> species [30]. There is also the presence of two satellites (802.2 eV and 785.8 eV) which informs us of the presence of paramagnetic Co<sup>2+</sup> species [31]. Deconvolution of the high-resolution Co 2p<sub>3/2</sub> peak demonstrates the presence of CoS (782.0 eV) at the electrode surface. However, there is also the presence of cobaltous oxide, CoO (780.2 eV), and of elementary Co (779.0 eV) [30]. The presence of cobalt oxide and of metallic cobalt at the surface of the deposited films is not desired as these impurities may reduce the activity and stability of the cobalt sulfide electrodes [32].

By comparing the area under the peak associated with CoS with that relative to CoO, for the electrode obtained after 20 min of deposition (600 cycles of pulse: -1.0 V vs Ag/AgCl for 1 s, and pause: open-circuit for 1 s), we note that the oxide is more predominant than CoS, 53 % and 41 % respectively (Table 3.1), which suggests oxidation of deposited CoS at the surface of the film. Table 3.1 shows that, with the exception of one electrode, all the electrodes prepared in this work have a larger percentage of the oxide with respect to CoS.



**Figure 3.2** XPS spectrum of (a) cobalt Co 2p level, and (b) sulfur S 2p level for cobalt sulfide thin films prepared by a pulsed electrodeposition method. Experimental conditions: pH of solution: 9, with 600 cycles of pulse (-1.0 V vs Ag/AgCl for 1 s) and pause (open-circuit for 1 s); total deposition time: 20 min.

Using the same pulse and pause time of 1 s, the proportion of CoS passes through a minimum value of 17 % after 900 cycles, which corresponds to a total deposition time of 30 min. At the same time, the proportion of CoO passes through a maximum of 79 %. Therefore, longer deposition time is favoring surface oxidation. After 1 350 cycles (45 min of deposition), the proportion of CoS is surprisingly increasing to 34 % (the same as for 750 cycles), whereas that of CoO is decreasing to 38 %. However, this longer deposition time seems to favor the competitive deposition of metallic cobalt. The depletion of  $S^{2-}$  ions at the vicinity of the electrode surface for long deposition time may contribute to this situation. On the other hand, when the pause time is increased from 1 s to 4 s, while keeping the pulse time at 1 s (900 cycles), the percentage of metallic cobalt is increasing from 4 % to 48 %, whereas the proportion of CoO is decreasing from 79 % to 35 % and that of CoS is much less varied. The longer pause time permits the diffusion of more  $Co^{2+}$  species toward the electrode, which seems to favor the deposition of metallic cobalt. Finally, increasing the pulse time from 1 s to 2 s, while keeping the pause time at 3 s (900 cycles), is favoring the formation of CoS (from 26 % to 44 %), perhaps because more time is allowed to  $Co^{2+}$  species to react with  $S^{2-}$  anion; the percentages of CoO and of metallic cobalt are both decreased but still remained significant. The above results show that the electrode prepared with the lowest total deposition time is closer to the desired composition, even if it is still oxidized.

Figure 3.2b depicts the XPS spectrum of the sulfur S 2p level, which reveals two sets of peaks; the one with the highest binding energies is ascribed to oxidized sulfur (S  $2p_{3/2}$  and S  $2p_{1/2}$  levels). Deconvolution of the high-resolution S  $2p_{3/2}$  level suggests the presence of CoS (161.9 eV), elementary sulfur (163.2 eV) and oxidized sulfur (167.5 eV) at the electrode surface [30]. For electrodes prepared with pulse and pause times of 1 s, Table 3.2 shows that the proportion of CoS (among the sulfur-containing compounds) is decreasing from 600 to 1 350 cycles, whereas those of elementary sulfur and oxidized sulfur are increasing. Therefore, this strongly supports oxidation

of the deposit at longer deposition times. Elementary sulfur may come from the oxidation of  $S^{2-}$  ions during the pause periods at open-circuit potential. Combined with the results of Table 1 for cobalt-containing compounds, we may suggest that for long times, the deposition of CoS becomes more difficult with enhanced formation of metallic cobalt and oxidized sulfur at the electrode surface. When the pause time is increased, while keeping the pulse time at 1 s, and as it was the case for CoO, the proportion of oxidized sulfur is decreasing (electrode surface less oxidized). The longer pause times are also favoring an increase in the percentage of elementary sulfur, as it was observed for metallic cobalt (see Table 3.1), whereas the proportion of CoS is slightly decreased. Finally, increasing the pulse time from 1 s to 2 s, while keeping the pause time at 3 s, doesn't affect significantly the electrode surface sulfur composition.

**Table 3.1** XPS data obtained from the deconvolution of the Co  $2p_{3/2}$  level of cobalt sulfide thin films prepared by pulsed electrodeposition under various experimental conditions. pH of solution: 9, pulse potential: -1,0 V vs Ag/AgCl, and pause potential: open-circuit.

	Conditions	CoS (B.E. <sup>a</sup> =781.6 eV)		CoO (B.E.=779.7 eV)		Co (B.E.=778.2 eV)	
		Area/ASF <sup>b</sup>	% Area	Area/ASF	% Area	Area/ASF	% Area
Pulse: 1s, pause: 1 s	600 cycles	1117	41	1466	53	164	6
	750 cycles	841	33	1620	63	110	4
	1 350 cycles	662	34	722	38	538	28
900 cycles of x pulse time and y pause time (x-y)	1 s -1 s	554	17	2565	79	113	4
	1 s -1.8 s	212	9	1559	64	664	27
	1 s -3 s	719	26	834	30	1256	45
	1 s - 4 s	307	18	605	35	836	48
	2 s -3 s	914	44	355	17	820	39

<sup>a</sup> B.E.: average binding energy ; <sup>b</sup> ASF: Atomic Sensitivity Factor (3.8 for Co 2p) [30]

**Table 3.2** XPS data obtained from the deconvolution of the S 2p<sub>3/2</sub> level of cobalt sulfide thin films prepared by pulsed electrodeposition under various experimental conditions. pH of solution: 9, pulse potential: -1.0 V vs Ag/AgCl, and pause potential: open-circuit.

	Conditions	CoS (B.E. <sup>a</sup> =161.5 eV)		S (B.E.=162.6 eV)		Oxidized S (B.E.=168.0 eV)	
		Area/ASF <sup>b</sup>	% Area	Area/ASF	% Area	Area/ASF	% Area
Pulse: 1 s, pause: 1 s	600 cycles	1632	44	1495	40	570	15
	750 cycles	1061	32	1832	55	455	14
	1 350 cycles	751	22	1687	49	988	29
900 cycles of x pulse time and y pause time (x-y)	1 s - 1 s	1754	30	2728	46	1394	24
	1 s - 1.8 s	1300	20	4553	71	583	9
	1 s - 3 s	2455	25	6189	64	1084	11
	1 s - 4 s	1411	24	3832	66	579	10
	2 s - 3 s	1815	23	5268	67	729	9

<sup>a</sup> B.E.: average binding energy ; <sup>b</sup> ASF: Atomic Sensitivity Factor (0.57 for S 2p) [30]

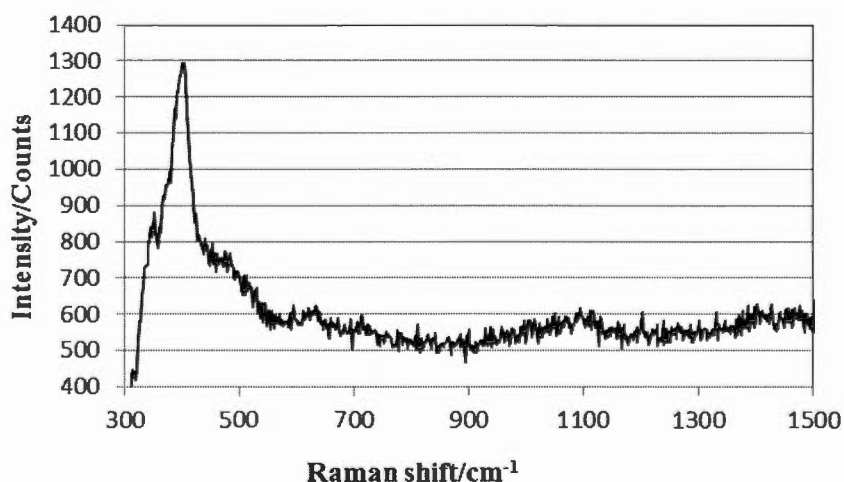
The contaminants detected at the electrode surface will probably affect its electrocatalytic activity and stability. Different techniques can be used to remove the oxidized species (like CoO and oxidized sulfur), such as chemical surface treatments [32]. However, it would be interesting to carry out the deposition process under an argon atmosphere to remove oxygen from the electrodeposition bath, without any strong chemical surface treatment. This work is under progress in our laboratory.

### 3.4.2 Bulk chemical analysis of the deposited films

Raman spectroscopy analysis was performed on selected cobalt sulfide electrodes to determine their bulk composition. This analysis is complementary to XPS analysis, which was used to examine the surface of the films. However, based on the literature,

Raman shifts can be associated with more than one compound; peak assignment was done in this work on the basis of literature data [33-35].

Figure 3.3 depicts the Raman spectrum of a film obtained after 600 cycles of pulse (1 s at -1.0 V vs Ag/AgCl) and pause (1 s at open-circuit potential) for a total deposition time of 20 min, using a solution fixed at pH 9. We can observe several peaks and shoulders of various intensities. Table 3.3 gives the peak assignment that suggest the presence of cobalt sulfides ( $\text{Co}_x\text{S}_y$ : CoS,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  are possible [33-35]) and cobalt oxides including  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [35]. These results are in fairly good agreement with the XPS analysis that proposes the presence of cobalt sulfide (CoS) and cobalt oxide (CoO) at the electrode surface. The large peak at  $1094\text{ cm}^{-1}$  is ascribed to the substrate (FTO) by comparison with the Raman spectrum of a bare substrate sample.



**Figure 3.3** Raman spectrum of cobalt sulfide electrode prepared by pulsed electrodeposition. Experimental conditions: pH of solution: 9, with 600 cycles of pulse (1 s at -1.0 V vs Ag/AgCl) and pause (1 s at open-circuit potential); total deposition time: 20 min.

For each electrode, the Raman shift around  $400\text{ cm}^{-1}$ , assigned to cobalt sulfide ( $\text{Co}_x\text{S}_y$ ), is the more intense, whereas the broad shoulder at  $480\text{-}520\text{ cm}^{-1}$  and the peak around  $630\text{ cm}^{-1}$ , attributed to both  $\text{Co}_x\text{S}_y$  ( $\text{CoS}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) and  $\text{Co}_x\text{O}_y$  (namely  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), are much weaker. Therefore, contrarily to the surface composition (XPS, see Table 3.1), the bulk of the deposited films is containing a larger proportion of cobalt sulfide (much less oxidized). We may assume that oxidation of the samples is taking place at the interface with the air-containing electrolytic solution. Interestingly, the electrodes obtained after 600 and 900 cycles of deposition are characterized by the highest  $I_{400}/I_{500}$  ratios, respectively 4.2 and 6.0 compared to 2.1 for the electrode obtained after 450 cycles (greater proportion of cobalt sulfide in the bulk), where  $I_{400}$  and  $I_{500}$  represent, respectively, the peak/shoulder intensity centered at  $\sim 400\text{ cm}^{-1}$  and  $500\text{ cm}^{-1}$ , whereas their surface is containing a larger proportion of the oxide ( $\text{CoO}$ ) with respect to cobalt sulfide.



**Table 3.3** Raman data for different cobalt sulfide electrodes prepared by pulsed electrodeposition under various experimental conditions. pH of solution: 9, pulse potential: -1.0 V vs Ag/AgCl, and pause potential: open-circuit.

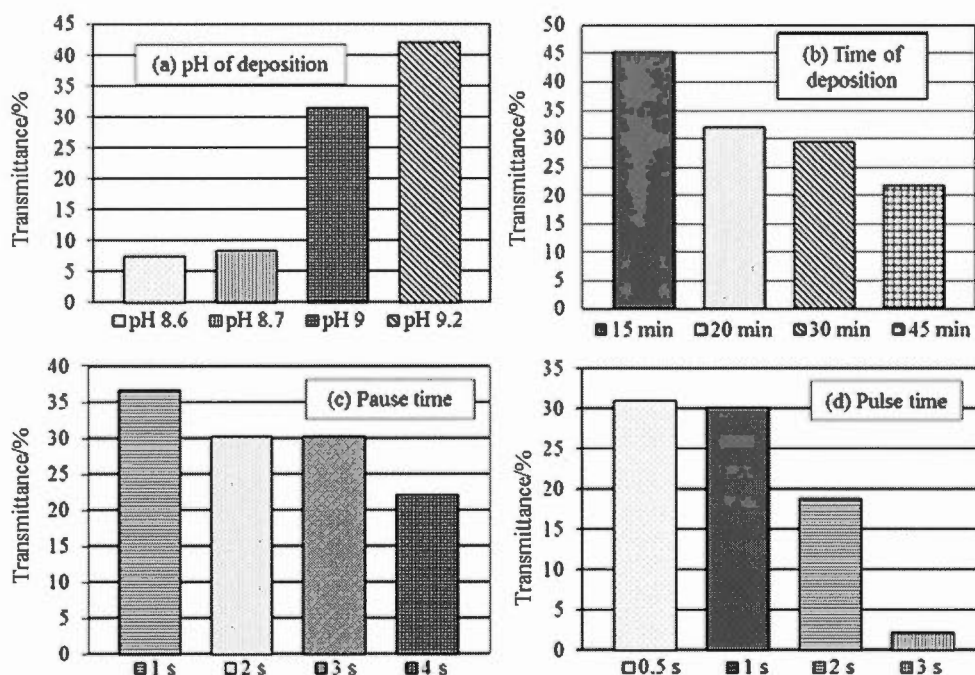
Electrodes		Raman shift (cm <sup>-1</sup> )	Assignations
Pulse: 1 s, pause: 1 s	450 cycles	350	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub>
		372	
		396*	
		437-542	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub> ; Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
		551	CoS
		631	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub> ; Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
		770	Impurity
		1100	FTO
	600 cycles	352	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub>
		376	
		401*	
		445-572	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub> ; Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
		627	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub> ; Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
		715	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub>
		1094	FTO
	900 cycles	354	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub>
		401*	
		441-582	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub> ; Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
		629	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub> ; Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
		1098	FTO
Pulse: 1 s, pause: 3 s	900 cycles	348	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub>
		401*	
		435-574	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub> ; Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
		617	Co <sub>x</sub> S <sub>y</sub> ; Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
		1094	FTO

\* More intense peak

### 3.4.3 Optical properties (transparency) of the deposited films

In this work, it has been observed that the thickness of cobalt sulfide films is strongly dependent upon the deposition parameters. The film thickness plays an important role in the solar cell performance. Indeed, a very thin film will be characterized by a small active surface area and hence by a smaller photocurrent. However, thin films can allow illumination of the cell by the counter electrode side if a transparent electrolytic solution is used. On the other hand, thick films will be opaque with a large resistivity that will affect negatively the device fill factor and related energy conversion efficiency. In order to evaluate the degree of transparency (via the transmittance) of the cobalt sulfide films prepared in this work, UV-Visible spectroscopy measurements were carried out. Figure 3.4 presents the film transmittance as a function of the deposition parameters.

The pH of the deposition solution was first studied using the following conditions: 900 cycles of deposition with pulse and pause times of 1 s, corresponding to a total deposition time of 30 min. Figure 3.4a shows that the pH clearly influences the film transmittance and hence its thickness. When the pH is increased from 8.6 to 9.2, the film becomes more transparent (thinner) with percentage of transmittance increasing from 7 % to 42 %. Yu *et al.* [25] showed that cobalt ions form a  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$  complex in the presence of ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). It can therefore be deduced that the larger volume of  $\text{NH}_4\text{OH}$  added to the solution to adjust its pH at 9.2 will produce more  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$  complexes, leaving less cobalt ions available to form cobalt sulfide. Therefore, the film thickness is decreasing from pH 8.6 to 9.2.



**Figure 3.4** Transmittance of the cobalt sulfide films prepared at different: (a) pH (900 cycles of deposition with pulse and pause times of 1 s: 30 min of deposition), (b) times of deposition (pH 9 and 1 s of pulse and pause times), (c) pause times (pH 9, 900 cycles with a pulse time of 1 s), and (d) pulse times (pH 9, 900 cycles with a pause time of 3 s).

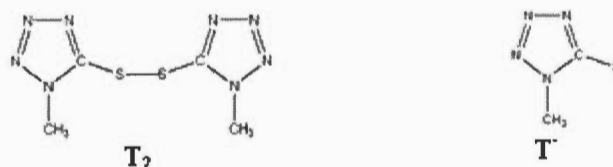
Following the above study, the film total deposition time was varied using a solution fixed at pH 9, with pulse and pause times equal to 1 s. As expected, Figure 3.4b shows that the film transmittance is decreased (film thickness is increased) for longer deposition times. The percentage of transmittance is decreased from 45 % to 21 % for deposition time of 15 min and 45 min, respectively; thicker (less transparent) films were clearly observed. It was also observed that films prepared with deposition times greater than 45 minutes are quite opaque (percentage of transmittance lower than 20

%), which should lead to highly resistive electrodes not suitable for efficient solar cells.

Keeping the solution at pH 9 and the number of deposition cycles at 900 with a pulse time of 1 s, the pause time was varied between 1 and 4 s. Figure 3.4c shows that the percentage of transmittance is less sensitive to this parameter, with values of 36 % and 22 % for 1 s and 4 s, respectively. Finally, the variation of the pulse time was studied using a solution at pH 9 and 900 cycles of deposition with a pause time of 3 s. Figure 3.4d shows that when the pulse time increases from 0.5 s to 3 s, the percentage of transmittance decreases significantly, from 31 % to 3 %, due to the deposition of a thicker film (more time allowed for deposition). Such a film should be highly resistive and lead to low efficient solar cell; therefore, we didn't prepare electrodes with longer pulse times.

#### 3.4.4 Electrocatalytic activity of the deposited films

Optimization of the electrodeposition process was carried out by determining the film electrocatalytic activity for the reduction of organic disulfide molecules ( $T_2$ ) that may be used in transparent and corrosion-free electrolyte for DSSCs. Figure 3.5 illustrates the structure of the  $T_2$  (oxidized) and  $T^-$  (reduced) species, and the redox processes involved during the cyclic voltammetry measurements [36]. In Figure 3.6, the reduction of disulfide species is observed in the negative region of potential whereas the oxidation of thiolate species is noticed in the positive region of potential. The difference between the cathodic and anodic peak potentials ( $\Delta E_p$ ) is nearly 0.55 V. The  $\Delta E_p$  values indicate that the redox reactions are quasi-reversible. In the electrochemical analysis of the electrodes, the reduction peak parameters (potential and current) are particularly interesting since the cobalt sulfide electrode will be used as the counter electrode in the solar cells.



Reduction reaction:  $R-S-S-R (T_2) + 2e^- \rightarrow 2 R-S^- (T^-)$

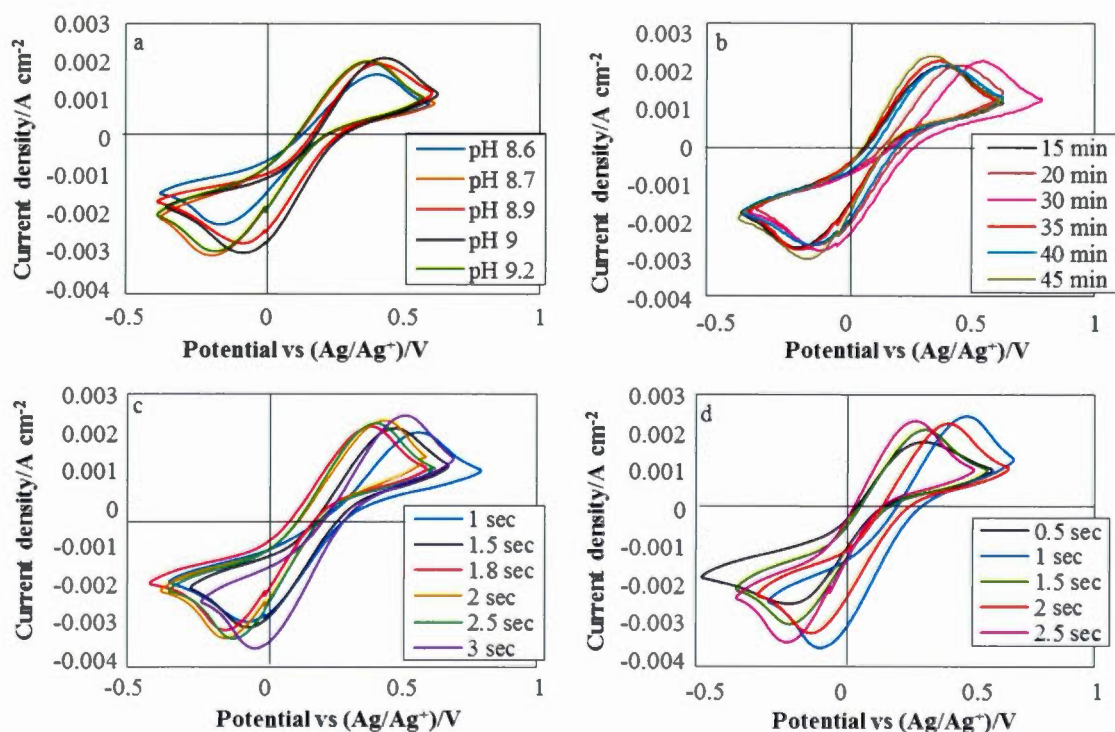
Oxidation reaction:  $2 R-S^- (T^-) \rightarrow R-S-S-R (T_2) + 2e^-$

**Figure 3.5** Structure of the redox species and reactions involved during the cyclic voltammetry experiments.  $T_2$ : disulfide di-5-(1-methyltetrazole);  $T^-$ : 5-mercapto-1-methyltetrazolate ion.

Figure 3.6a shows the cyclic voltammograms obtained as a function of the pH of the electrodeposition solution, which was varied between pH 8.6 and 9.2. 900 cycles of deposition with pulse and pause times of 1 s, corresponding to a total deposition time of 30 min, was done. As it has been discussed above (Fig. 3.4a), the pH of the deposition solution affects significantly the thickness of the cobalt sulfide film (related to its percentage of transmittance). It has been shown that the film becomes less opaque as the pH of the solution is increased. At the same time, the pH plays an important role regarding the film electrocatalytic activity. Figure 3.6a, and more precisely Table 3.4, demonstrate that the film obtained at pH 9 is the most catalytic due to its higher geometric cathodic current density at lower overpotential. The thicker film obtained at pH 8.7 possesses a slightly greater peak current density, however the overpotential for the reduction of disulfide molecules at the peak potential is larger by 110 mV (the film may be more resistive). The electrodes prepared at pH 8.9 and 9 have the same cathodic peak potential, but the latter demonstrates a greater current density. On the other hand, the electrode prepared at pH 8.6, which is the more opaque (see Fig. 3.4a), shows the smaller cathodic current density with a large overpotential. Since chemical analysis of the films deposited at

various pH has not been done, we cannot relate the electrode catalytic activity to the film composition.

The experimental conditions used to prepare the deposited films affect the electrode thickness and electrochemically active surface area (directly proportional to the roughness factor), the latter being determined from the electrode double-layer capacitance ( $C_{dl}$ ) measured in this work using EIS. On the other hand, the electrode roughness factor is contributing to the geometric current densities ( $i_{geo}$ ) observed in Figure 3.6. The  $C_{dl}$  values (see Table 3.5) were obtained from Bode plots ( $\log |Z|$  vs  $\log f$ , where  $|Z|$  represents the impedance modulus and  $f$  is the frequency) registered at a potential selected in the electrode capacitive zone and using the following equation:  $C_{dl} = 1/2\pi f |Z|$ . At a frequency of 0.16 Hz,  $2\pi f = 1$  and then  $C_{dl} = 1/|Z|$ . The electrode  $i_{geo}/C_{dl}$  ratio gives an indication of its intrinsic activity for the reduction of  $T_2$  species. It is noteworthy that this ratio has about the same trend as a function of the pH than the trend of  $i_{geo}$  vs pH, except for pH 9.2 which presents the highest  $i_{geo}/C_{dl}$  ratio. However, this pH led to an electrode with one of the largest cathodic peak overpotential.



**Figure 3.6** Cyclic voltammograms (50 mV/s) of cobalt sulfide/FTO electrodes obtained at different: (a) pH (900 cycles of deposition with pulse and pause times of 1 s: 30 min of deposition), (b) times of deposition (pH 9 and 1 s of pulse and pause times), (c) pause times (pH 9, 900 cycles with a pulse time of 1 s), and (d) pulse times (pH 9, 900 cycles with a pause time of 3 s). Electrolytic medium: 20 mM T<sub>2</sub> and 200 mM TBAP in 60/40 % v/v DMF/DMSO.

After optimization of the pH, cobalt sulfide films were prepared at pH 9 by varying the deposition time between 15 minutes (450 cycles) and 45 minutes (1 350 cycles) using pulse and pause times of 1 s. As indicated in section 3.4.3, a deposition time beyond 45 minutes gives an electrode having an opaque appearance (very dark thick and most likely highly resistive film) which cannot be used in the solar cell. From Figure 3.6b and Table 3.4, we can see that all the electrodes show about the same cathodic peak geometric current density, except for the film deposited after 1 350

cycles (45 minutes) which exhibits a slightly greater value. The higher roughness factor of this electrode (based on the greater double-layer capacitance reported in Table 3.5) contributes to the higher current density. In fact, the  $i_{\text{geo}}/C_{\text{dl}}$  ratio of this electrode (related to its intrinsic activity) is the lowest. The lowest percentage of transmittance of this electrode (see Fig. 3.5b) suggests a thicker film, probably more resistive and therefore not suitable to be used as a counter electrode in a DSSC. Indeed, this would lead to a very low device fill factor and hence energy conversion efficiency. The greatest  $i_{\text{geo}}/C_{\text{dl}}$  ratio was obtained for the electrode prepared after 15 min of deposition; however, this electrode is characterized by the larger cathodic peak overpotential. Even if the electrode deposited for 30 min (900 cycles) possesses the greatest  $\Delta E_p$  value and one of the two lowest  $i_{\text{geo}}/C_{\text{dl}}$  ratios, which may be related to its greater proportion of surface oxidized compounds (CoO and oxidized sulfur, see Tables 3.1 and 3.2), we have selected this number of deposition cycles for the following experiments because of its lower cathodic peak overpotential for approximately the same geometric current density.

Figure 3.6c depicts the cyclic voltammograms recorded for electrodes prepared after 900 cycles of deposition with a pulse time of 1 s, and various pause times at open-circuit potential from 1 s to 3 s. Table 3.4 shows that the electrode obtained with a pause time of 3 s is the most catalytic based on its higher cathodic peak geometric current density and lower overpotential. This particular electrode is the less oxidized as shown in Tables 3.1 and 3.2 which present the data for pause times of 1 s, 1.8 s and 3 s. It is noteworthy that the electrode obtained with a pause time of 1 s is the more oxidized, which may explain its low  $i_{\text{geo}}/C_{\text{dl}}$  ratio (intrinsic activity).



**Table 3.4** Reduction peak parameters determined from the cyclic voltammograms presented in Figure 3.6.

pH	Current density (mA cm <sup>-2</sup> )	Potential (V vs Ag/Ag <sup>+</sup> )
8.6	-2.19	-0.155
8.7	-3.01	-0.185
8.9	-2.69	-0.075
9	-2.93	-0.075
9.2	-2.89	-0.175

Deposition time (min)	Current density (mA cm <sup>-2</sup> )	Potential (V vs Ag/Ag <sup>+</sup> )
15	-2.76	-0.155
20	-2.71	-0.085
30	-2.84	-0.055
35	-2.83	-0.135
40	-2.70	-0.085
45	-3.07	-0.105

Pause time (s)	Current density (mA cm <sup>-2</sup> )	Potential (V vs Ag/Ag <sup>+</sup> )
1	-2.84	-0.055
1.5	-2.98	-0.055
1.8	-3.06	-0.135
2	-3.27	-0.135
2.5	-3.27	-0.105
3	-3.53	-0.035

Pulse time (s)	Current density (mA cm <sup>-2</sup> )	Potential (V vs Ag/Ag <sup>+</sup> )
0.5	-2.39	-0.145
1	-3.52	-0.035
1.5	-2.91	-0.145
2	-3.15	-0.065
2.5	-3.38	-0.155

Finally, the pulse time (time during which the potential of the working electrode was set at -1.0 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) was varied from 0.5 s to 2.5 s while keeping constant all other parameters (pH 9, 900 cycles of deposition with a pause time of 3 s). Figure 3.6d shows that the electrode prepared with a pulse time of 1 s exhibits both the highest geometric cathodic peak current density and lowest overpotential. The higher double-layer capacitance of this electrode (see Table 3.5), which suggests a greater roughness factor, contributes to the larger current density. Despite the presence of a large proportion of compounds other than CoS at the electrode surface, the latter electrode is highly catalytic for the reduction of disulfide species. The electrode obtained with a pulse time of 2 s, whose surface is less oxidized (see Table 3.1), possesses a larger intrinsic activity ( $i_{\text{geo}}/C_{\text{dl}}$  ratio); however, the geometric current density is lower and the overpotential is higher.

**Table 3.5** Double-layer capacitance ( $C_{dl}$ ) of the deposited films as determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

pH	$C_{dl}$ (mF)	Deposition time (min)	$C_{dl}$ (mF)
8.6	7.5	15	6.4
8.7	8.4	20	7.5
8.9	8.5	30	9.9
9	9.9	35	9.3
9.2	7.3	40	7.9
		45	10.6

Pause time (s)	$C_{dl}$ (mF)	Pulse time (s)	$C_{dl}$ (mF)
1	9.9	0.5	7.7
1.5	10.3	1	10.1
1.8	8.1	1.5	7.5
2	7.6	2	5.9
2.5	8.9	2.5	5.0
3	10.1		

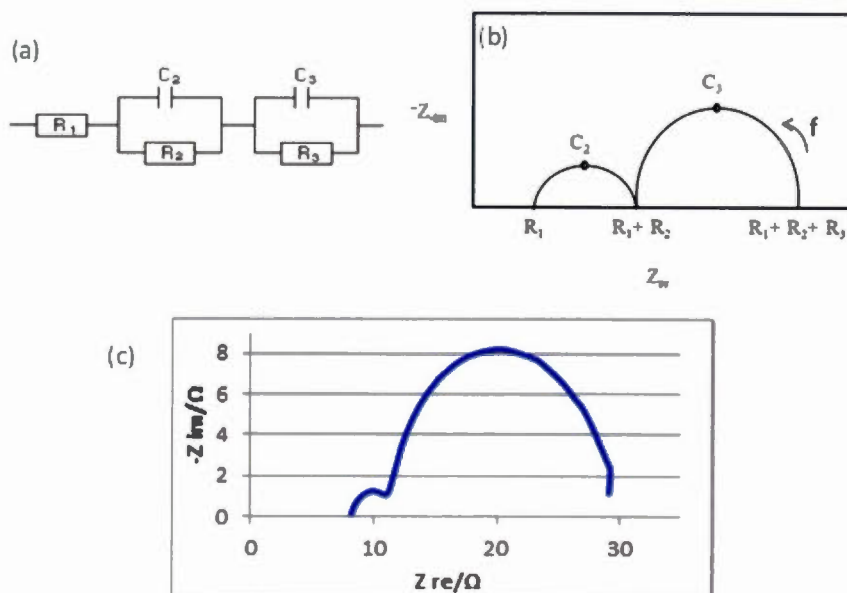
#### 3.4.5 Characterization of the solar cells

After characterization of the deposited films, selected electrodes were studied as counter electrode in a DSSC. In addition to the determination of the cell photovoltaic parameters, EIS was used to study the charge transfer and transport phenomena occurring in the devices. A typical Nyquist diagram of a DSSC is composed of three semicircles. The one at high frequency represents the electrochemical reaction at the counter electrode (charge transfer resistance and double-layer capacitance of the electrode/electrolyte interface). The semicircle at medium frequency is associated with the charge recombination at the  $\text{TiO}_2$ /dye/electrolyte interface (charge transfer resistance between the  $\text{TiO}_2$  electrode and the oxidized dye molecules and/or the mediator oxidized species, and chemical capacitance related to the position of the

TiO<sub>2</sub> conduction band) as well as the electron transport through the TiO<sub>2</sub> network (electron diffusion resistance). Then, the semicircle observed at low frequency is ascribed to diffusion of the redox species within the electrolyte (Warburg impedance). The latter semicircle was not observed in the impedance diagrams registered in this work, due to the low diffusion resistance of the commercial electrolyte that has been employed [37].

Figure 3.7a displays the electrical equivalent circuit model associated with a typical Nyquist diagram (without the Warburg impedance) represented in Figure 3.7b. Apart two semicircles, a series resistance (electrodes, electrolyte, electrical contacts) has been considered. Figure 3.7c depicts the experimental Nyquist diagram registered for the electrode obtained at pH 9 after 450 cycles of deposition with 1 s of pulse and pause times.

Table 3.6 gives the resistances and capacitances obtained from analysis of the Nyquist diagrams relative to five DSSCs containing different cobalt sulfide counter electrodes. We have chosen these specific counter electrodes to learn about the influence of the deposited film properties on their performance in solar cells. The series resistance ( $R_1$ ) is mainly affected by the resistivity of the TiO<sub>2</sub> and counter electrode films, and of the electrolytic solution. If we consider that the TiO<sub>2</sub> electrode and electrolytic solution properties are kept constant for all the devices (same procedure used to prepare the photoanodes and same electrolytic solution used), the variation in the  $R_1$  value should come essentially from the influence of each counter electrode.



- $R_1$ : Series resistance (electrodes, electrolyte, electrical contacts)  
 $R_2$ : Charge transfer resistance at counter electrode/electrolyte interface  
 $C_2$ : Double-layer capacitance at the counter electrode/electrolyte interface  
 $R_3$ : Charge recombination resistance at the  $\text{TiO}_2$ /dye/electrolyte interface and electron diffusion resistance through the  $\text{TiO}_2$  network  
 $C_3$ : Chemical capacitance related to the position of the  $\text{TiO}_2$  conduction band

**Figure 3.7** (a) Electrical equivalent circuit model for a DSSC without the Warburg impedance, (b) Nyquist diagram corresponding to this equivalent circuit, and (c) experimental Nyquist diagram registered for the electrode obtained at pH 9 after 450 cycles of deposition with 1 s of pulse and pause times.

Low  $R_1$  values (e.g., less oxidized thin films) are desired since high values would lead to low device fill factors and related efficiencies. Table 3.6 suggests that the film deposited after 450 cycles is more resistive than those obtained after 600 and 900 cycles. Raman spectroscopy has shown that the two latter deposits are characterized

by a greater proportion of CoS compared to cobalt oxide in the bulk, which can contribute to their lower resistivity. On the other hand, Figure 3.4b illustrates the lower percentage of transmittance of the film deposited after 900 cycles (thicker film, 30 min) compared to 600 cycles (20 min), which may explain the larger series resistance. The film deposited during 15 min (450 cycles) seems to be more influenced by its bulk oxidation than by its lower thickness (greater percentage of transmittance, see Fig. 3.4b). Table 3.6 shows that the film prepared with a pause time of 5 s leads to the solar cell characterized by the largest series resistance, in good agreement with Figure 3.4c (the percentage of transmittance is decreasing from 1 s to 4 s, suggesting thicker film for longer pause time).

**Table 3.6** Electrochemical impedance spectroscopy parameters of DSSCs using several cobalt sulfide/FTO counter electrodes, obtained at 1 sun ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , AM 1.5G).

	Deposition parameters of the electrodes	$R_1$ ( $\Omega$ )	$R_2$ ( $\Omega$ )	$C_2$ ( $\mu\text{F}$ )	$R_3$ ( $\Omega$ )	$C_3$ ( $\mu\text{F}$ )	$\tau_e$ (ms)
Pulse and pause times: 1 s	450 cycles	8.4	2.9	24.8	17.5	989	17.3
	600 cycles	5.4	4.8	13.3	17.6	849	14.9
	900 cycles	6.3	5.3	12.4	18.3	749	13.7
900 cycles of $x$ pulse time and $y$ pause time ( $x$ - $y$ )	1-3	5.8	4.3	12.7	15.5	690	10.7
	1-5	10.1	7.0	11.7	17.3	448	7.8

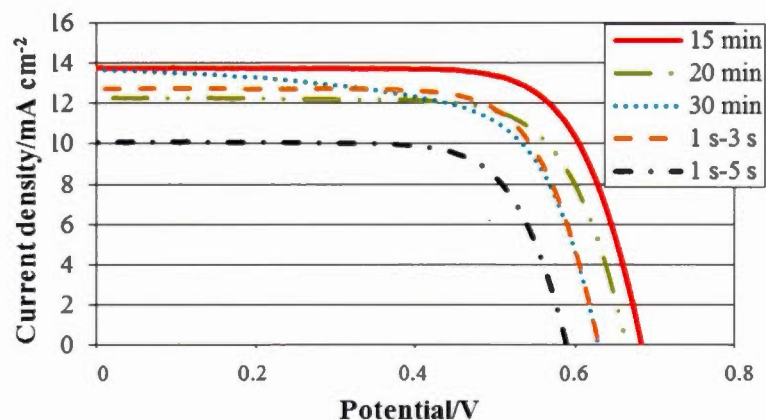
The charge transfer resistance at the counter electrode/electrolyte interface ( $R_2$ ) relates to the kinetics of reduction of  $I_3^-$  species at the cobalt sulfide electrode. When the resistance is lower, the charge transfer is faster. The electrode with 450 cycles of deposition offers the lowest resistance to the transfer of charge from the external circuit to the electrolyte ( $2.9 \Omega$ ). The double-layer capacitance of the counter electrode/electrolyte interface ( $C_2$ ) is associated with the roughness factor of the electrode. Based on the results presented in Table 3.6, the electrode with 450 cycles of deposition has the highest  $C_2$  value ( $\sim 25 \mu F$ ). This electrode should therefore have the largest surface of contact with the electrolyte, which contributes to a faster charge transfer consistent with the lower  $R_2$  value and most probably the greater proportion of surface CoS (see the trend observed in Tables 3.1 and 3.2). The lower  $R_2$  value of the electrode obtained after 600 cycles of deposition, compared to that of the electrode obtained after 900 cycles, is in agreement with its larger double-layer capacitance and the fact that its surface is much less oxidized (see Tables 3.1 and 3.2). When the pause time is increased from 1 s to 3 s (900 cycles of deposition), Table 3.6 shows that the counter electrode charge transfer resistance ( $R_2$ ) is decreasing, in good agreement with the less severe surface oxidation of the cobalt sulfide film (see Tables 3.1 and 3.2), which has also explained the better activity of this electrode for reduction of disulfide species (see Fig. 3.6c). When the pause time is increased to 5 s, the  $R_2$  value is also increasing (lowest counter electrode activity). The largest series resistance of the corresponding device ( $R_1$ ), related to a thicker cobalt sulfide film, may explain this result.

The charge recombination resistance at the  $TiO_2$ /dye/electrolyte interface ( $R_3$ ) relates to the kinetics of recombination of the injected electrons ( $TiO_2$  conduction band) with the oxidized dye molecules and/or the mediator oxidized species; therefore, its value should be as high as possible (less favorable recombination). Table 3.6 indicates that the device  $R_3$  value is quite constant ( $\sim 17.5 \Omega$ ), except for two cells ( $15.5 \Omega$  and  $18.3 \Omega$ ). In theory, the values should be the same because the photoanode and the

electrolyte are the same for each cell. The difference for the two cells is probably due to some change in the photoanode properties even if the preparation procedure was the same. Interestingly, Table 3.6 also shows that, for each device, the charge transfer resistance at the counter electrode/electrolyte interface ( $R_2$ ) is much lower than the charge recombination resistance ( $R_3$ ). This result will contribute to obtain more efficient solar cells.

The chemical capacitance ( $C_3$ ) is defined as the amount of electronic charge necessary for increasing the nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  film Fermi level by 1 eV.  $C_3$  is hence connected to the position of the  $\text{TiO}_2$  Fermi level, and its value is expected to affect the cell open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ). For identical  $\text{TiO}_2$  electrodes and electrolytes, both values should be kept constant, since the  $V_{OC}$  represents the difference between the  $\text{TiO}_2$  Fermi level and the electrolyte redox potential (related to its Fermi level). However, Figure 3.8 indicates that the  $V_{OC}$  value varies mostly for each cell. As the same commercial electrolyte was used for each device, variation in the  $V_{OC}$  value must come from change in the position of the  $\text{TiO}_2$  Fermi level, for which we didn't find any logical explanation (same procedure used to prepare all the electrodes). The product of the recombination resistance ( $R_3$ ) with the chemical capacitance ( $C_3$ ) gives the apparent electron lifetime ( $\tau_e = R_3 C_3$ , see Table 3.6). A longer  $\tau_e$  value, which corresponds to a larger cell  $V_{OC}$ , contributes to a better device efficiency.





**Figure 3.8** Current density-potential curves of DSSCs with various cobalt sulfide/FTO counter electrodes, obtained at 1 sun. The illuminated surface area is  $0.185 \text{ cm}^2$ . The electrode deposition parameters are described in Table 3.6.

Figure 3.8 displays the current density-potential curves of the illuminated devices and Table 3.7 gives the corresponding photovoltaic parameters. The cell with the highest efficiency (6.9%) was achieved with a counter electrode obtained after 450 cycles of deposition with a pulse and pause times of 1 s (15 minutes). This electrode has a good fill factor (0.73) and the highest open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ) and short-circuit current density ( $J_{SC}$ ), 0.68 V and  $13.8 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectively. As discussed above (Table 3.6), this electrode is characterized by the lowest charge transfer resistance ( $R_2$ ) and the highest double-layer capacitance ( $C_2$ ) at the counter electrode/electrolyte interface, and by the greatest apparent electron lifetime ( $\tau_e$ ), thus lowest rate constant for electron recombination at the  $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{electrolyte}$  interface.

On the other hand, the cell with the lowest efficiency (4.3%) was obtained with a counter electrode obtained after 900 cycles of deposition with a pulse time of 1 s and a pause time of 5 s. This thick electrode possesses the highest series resistance ( $R_1$ ) and charge transfer resistance ( $R_2$ ), together with the lowest double-layer capacitance ( $C_2$ ) and apparent electron lifetime ( $\tau_e$ ), leading to a cell with the lowest values of



$V_{OC}$  (0.59 V) and  $J_{SC}$  ( $10.1 \text{ mA cm}^{-2}$ ). The second less efficient device (5.6%) used a counter electrode obtained after 900 cycles of deposition with a pulse and pause times of 1 s; the surface of this electrode is significantly oxidized (see Tables 3.1 and 3.2). This electrode presents the second highest charge transfer resistance and the second lowest double-layer capacitance. The second most efficient device (5.9%) was achieved with counter electrodes obtained after 600 cycles (pulse and pause times of 1 s) and 900 cycles (pulse time of 1 s and pause time of 3 s) of deposition. Whereas the 600 cycles cell exhibits a larger  $V_{OC}$  (0.66 V vs 0.63 for the 900 cycles cell), due to the greater apparent electron lifetime ( $\tau_e$ ), its  $J_{SC}$  value is lower ( $12.3 \text{ mA cm}^{-2}$  vs  $12.7 \text{ mA cm}^{-2}$  for the 900 cycles cell which possesses a lower charge transfer resistance). Tables 3.6 and 3.7 show that the charge transfer resistance at the counter electrode/electrolyte interface has a significant impact on the cell efficiency.

**Table 3.7** Photovoltaic parameters of DSSCs containing various cobalt sulfide/FTO counter electrodes.

	Deposition parameters	Efficiency (%)	Fill Factor	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )
1 s of pause and pulse times	450 cycles	6.9	0.73	0.68	13.8
	600 cycles	5.9	0.72	0.66	12.3
	900 cycles	5.6	0.65	0.63	13.7
900 cycles of $x$ pulse time and $y$ pause time ( $x$ - $y$ )	1-3	5.9	0.73	0.63	12.7
	1-5	4.3	0.73	0.59	10.1

### 3.5 Conclusion

CoS thin films have been prepared by pulsed electrodeposition with variation of several parameters. Contrarily to the surface composition, which is more oxidized, the bulk deposited films contains a larger proportion of cobalt sulfide. The sample oxidation seems to take place at the interface with the air-containing deposition solution. A greater deposition time is favoring the formation of CoS in the bulk, but also film surface oxidation, which is maximal for a deposit obtained after 30 min (900 cycles, 1 s of pause and pulse times). A longer deposition (45 min), as well as a greater pause time, is encouraging the competitive formation of surface metallic cobalt. On the other hand, using a longer pulse increases the film surface CoS contents. It has been shown that the film transmittance is increased (thicker film) at lower pH of the deposition solution, and when the deposition, pause and pulse times are increased.

The film electrocatalytic activity for the reduction of disulfides molecules is higher (greater geometric current density at lower overpotential) at pH 9, when the pause time is increased to 3 s (lower surface oxidation) and at a pulse time of 1 s. DSSC devices (glass/FTO/TiO<sub>2</sub>||dye N719||I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> containing electrolyte||CoS/FTO/glass) were assembled using different cobalt sulfide-based counter electrodes to learn about the impact of the deposited film properties on their performance in solar cells. The more efficient cell (6.9%) was obtained using a counter electrode prepared with a deposition time of 15 min (450 cycles, 1 s of pause and pulse times). This device has demonstrated the lowest charge transfer resistance at the counter electrode/electrolyte interface (fastest reduction of I<sub>3</sub><sup>-</sup> species), owing to a larger counter electrode active area, and most probably to the greater proportion of surface CoS (less oxidized film). This cell is characterized by the highest values of open-circuit potential (0.68 V), related to a larger apparent photoanode electron lifetime, and short-circuit current density (13.8 mA cm<sup>-2</sup>). On the other hand, the less efficient cell (4.3%) used a

counter electrode prepared using 900 cycles of deposition, a pause time of 5 s and a pulse time of 1 s. This thick counter electrode led to a device demonstrating the highest series resistance and charge transfer resistance at the counter electrode/electrolyte interface (greater proportion of the less active surface metallic cobalt).

This work has shown the significant impact of the charge transfer resistance (counter electrode) on the device performance. Despite the surface partial oxidation of the cobalt sulfide cathode, the best cell demonstrated an interesting efficiency near 7%. We can reasonably assume that the cell performance would be enhanced with a significantly decrease of the oxide contents, for instance by carrying out the deposition process under an argon atmosphere. This procedure is currently under development in our laboratory.

### 3.6 Acknowledgments

The authors are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and to the Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT) for financial support. Caroline Sauvé thanks Université du Québec à Montréal (UQÀM) for having been granted a scholarship.

### 3.7 References

- [1] M. Grätzel, Recent Advances in Sensitized Mososcopic Solar Cells, *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009) 1788.
- [2] R. Sharp Komiya, A. Fukui, N. Murofushi, N. Koide, R. Yamanaka, H. Katayama, Improvement of the conversion efficiency of a monolithic type dye-sensitized solar cell module. *Technical Digest, 21<sup>st</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Fukuoka, November 2011: 2C-5O-08.
- [3] G. Boschloo, A. Hagfeldt, Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells, *Acc. Chem. Res.*, 42 (2009) 1819.
- [4] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 6595.
- [5] A. Kay, M. Gratzel, Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 44 (1996) 99.
- [6] T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Pechy, M. Grätzel, Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A2255.
- [7] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, S. Yanagida, Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye- sensitized solar cells, *Chem. Lett.*, 32, (2003) 28.
- [8] J. E. Trancik, Barton, S. C. Hone, Transparent and Catalytic Carbon Nanotube Films, *Nano Lett.*, 8 (2008) 982.
- [9] H. Anwar, A. E. George, I. G. Hill, Vertically-aligned carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy*, 88 (2013) 129.
- [10] J. D. Roy-Mayhew, D. J. Bozym, C. Punckt, A. Aksay, Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells, *ACS Nano*, 4 (2010) 6203.
- [11] S. Satapathi, H. S. Gill, S. Das, L. Li, L. Samuelson, M. J. Green, J. Kumar, Performance enhancement of dye-sensitized solar cells by incorporating graphene sheets of various sizes, *Appl. Surf. Sci.*, 314 (2014) 638.

- [12] Z. Li, B. Ye, X. Hu, X. Ma, X. Zhang, Y. Deng, Facile electropolymerized-PANI as counter electrode for low cost dye-sensitized solar cell, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 1768.
- [13] J. Wu, Q. Li, L. Fan, Z. Lan, P. Li, J. Lin, S. Hao, High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells, *J. Power Sources*, 181 (2008) 172.
- [14] J. Xia, L. Chen, S. Yanagida, Application of polypyrrole as a counter electrode for a dye-sensitized solar cell, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 4644.
- [15] Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. J. Yanagida,  $I^-/I_3^-$  redox reaction behavior on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells, *Photochem. Photobiol. A*, 164 (2004) 153.
- [16] K.-M. Lee, W.-H. Chiu, H.-Y. Wei, C.-W. Hu, V. Suryanarayanan, W.-F. Hsieh, K.-C. Ho, Effects of mesoscopic poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films as counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 1716.
- [17] J. Burschka, V. Brault, S. Ahmad, L. Breau, M. K. Nazeeruddin, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Influence of the counter electrode on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a disulfide/thiolate redox electrolyte, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 6089.
- [18] M. Wang, A. M. Anghel, B. Marsan, N.-L. Cevey Ha, N. Pootrakulchote, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 15976.
- [19] J.-Y. Lin, J.-H. Liao, Mesoporous electrodeposited-CoS film as a counter electrode catalyst in dye-sensitized solar cells, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) D65.
- [20] H. Sun, D. Qin, S. Huang, X. Guo, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, Dye-sensitized solar cells with NiS counter electrodes electrodeposited by a potential reversal technique, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 2630.
- [21] X. Shuai, W. Shen, Z. Hou, S. Ke, C. Xu, C. Jiang, A versatile chemical conversion synthesis of  $Cu_2S$  nanotubes and the photovoltaic activities for dye-sensitized solar cells, *Nanoscale Res. Lett.*, 9 (2014) 513.

- [22] G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, Electrocatalytic Electrodes for the Polysulfide Redox System, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 544.
- [23] B. Marsan, B. Bourguignon, Electrode having a CoS layer thereon, process or preparation and uses thereof, Canadian Patent CA 2,544,073 A1, July 17, 2007; United States Patent US 7,626,117 B2, Dec. 1, 2009.
- [24] P. K. Basu, P. Pramanik, Solution growth technique for deposition of cobalt sulphide thin film, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5 (1986) 1216.
- [25] Z. Yu, J. Du, S. Guo, J. Zhang, Y. Matsumoto, CoS thin films prepared with modified chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, 415 (2002) 173.
- [26] J.-Y. Lin, J.-H. Liao, S.-W. Chou, Cathodic electrodeposition of highly porous cobalt sulfide counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 8818.
- [27] Y. Xiao, J. Wu, J-Y Lin, S-Y Tai, G. Yue, Pulse electrodeposition of CoS on MWCNT/Ti as a high performance counter electrode for a Pt-free dye-sensitized solar cell, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 1289.
- [28] J. Y. Lin, Y-T Tsai, S-Y Tai, Y-T Lin, C-C Wan, Y-L Tung, Y-S Wu, Pulse-Reversal Deposition of Cobalt Sulfide Thin Film as Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) D46.
- [29] J-M Philias, B. Marsan, FTIR spectroscopic study and thermal and electrical properties of polymer electrolytes containing a cesium thiolate/disulfide redox couple, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2351.
- [30] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [31] M. De Koninck, S.-C. Poirier, B. Marsan,  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  used as bifunctional electrocatalyst, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A2103.
- [32] Y. Xiao, G. Han, Y. Chang, Y. Zhang, J.-Y. Lin, Cobalt sulfide counter electrodes enhanced by a hydro-thermal treatment for use in platinum-free dye-sensitized solar cells, *Mater. Res. Bull.*, 68 (2015) 9.
- [33] Z. Shadike, M.-H. Cao, F. Ding, L. Sang, Z.-W. Fu, Improved electrochemical performance of  $\text{CoS}_2$ -MWCNT nanocomposites for sodium-ion batteries, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 10486.

- [34] A. W. Peters, Z. Li, O. K. Farha, J. T. Hupp, Atomically precise growth of catalytically active cobalt sulfide on flat surfaces and within a metal organic framework via atomic layer deposition, *ACS Nano*, 9 (2015) 8484.
- [35] X. Miao, G. Wang, Y. Liao, L. Wang, W. Zhou, B. Jiang, Q. Pan, G. Tian, Well dispersed CoS nanoparticles on a functionalized graphene nanosheet surface: A counter electrode of dye-sensitized solar cells, *Chem. Eur. J.*, 20 (2014) 474.
- [36] J. Shi, M. Malservisi, B. Marsan, Studies of electrochemical and mass transport properties of a thiolate/disulfide redox couple in polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2425.
- [37] N. P. Benekohal, G. P. Demopoulos, Electrophoretically self-assembled mixed metal oxide-TiO<sub>2</sub> nano-composite film structures for photoelectrochemical energy conversion: Probing of charge recombination and electron transport resistances, *J. Power Sources*, 240 (2013) 667.

## CHAPITRE IV

### CONCLUSION

Ce projet de recherche a permis de développer un film mince de sulfure de cobalt sur un verre conducteur pour application dans une cellule solaire à pigment photosensible (DSSC: *Dye-Sensitized Solar Cell*). Cette électrode, employée comme contre-électrode dans la cellule DSSC, permet d'améliorer la cinétique de la réaction de réduction de l'espèce oxydée ( $I_3^-$ ). Le sulfure de cobalt a également été choisi pour remplacer le platine en raison de son faible coût et de sa stabilité chimique dans le milieu électrolytique à base d'iode.

Dans ce travail, la méthode de déposition étudiée est l'électrodéposition pulsée. Cette méthode consiste à déposer un film mince de sulfure de cobalt sur un substrat de verre conducteur en appliquant un potentiel de -1 V vs Ag/AgCl en alternance avec un potentiel de 0 V, pendant plusieurs cycles, dans une solution à base de chlorure de cobalt et de thiourée. Un pré-pulse a préalablement été réalisé pour assurer une meilleure homogénéité et une plus grande stabilité mécanique du dépôt. L'optimisation de l'électrodéposition a été réalisée en variant les paramètres de déposition suivants, un à la fois: le pH de la solution (pH 8,6 à 9,2), le temps de déposition (15 min à 45 min), le temps de pause (1 s à 3 s) et le temps de pulse (0,5 s à 2,5 s).

Les analyses Raman et XPS ont permis de confirmer la composition de volume et de surface des films déposés. La spectroscopie Raman a démontré la présence majoritaire de sulfure de cobalt ( $Co_xS_y$ ) dans le volume de l'électrode, avec un



contenu en oxyde de cobalt. En surface des électrodes, les analyses XPS ont signalé la présence du CoS, mais aussi celle du cobalt et du soufre oxydés, ainsi que du cobalt métallique et du soufre colloïdal. Une différence dans les proportions d'oxyde a été observée entre les deux types d'analyse; cette différence démontre qu'il y a plus d'oxyde à la surface des films que dans le volume. Il a été observé qu'un temps de déposition élevé favorisait la formation de CoS dans le volume, mais aussi l'oxydation de la surface du film, qui est maximale pour un temps de déposition de 30 min (900 cycles de 1 s de pulse et de 1 s de pause). Les films obtenus avec des temps de déposition plus longs et des temps de pause élevés ont démontré la formation de cobalt métallique. D'autre part, en augmentant le temps de pulse, la présence de CoS à la surface des films est accrue.

La voltampérométrie cyclique a permis de confirmer que malgré la présence d'oxyde à la surface des électrodes de sulfure de cobalt, l'activité catalytique de celles-ci pour la réduction d'espèces disulfures organiques était importante. Cette technique a également permis de déterminer les paramètres de déposition optimaux selon les densités de courant cathodique et les potentiels de réduction obtenus. L'électrode possédant les meilleures performances électrochimiques (meilleure densité de courant géométrique à faible potentiel) possède les paramètres suivants : pH 9, 900 cycles de déposition, 1 s de pulse et 3 s de pause.

Le pourcentage de transmittance (à travers les analyses UV-Vis) des électrodes a été mesuré pour avoir une idée qualitative de l'épaisseur des films déposés. Cette analyse a démontré que l'épaisseur des films peut être varié, et en conséquence leur résistivité, en modifiant les paramètres de déposition (entre 3 et 45 % de transmittance).

Finalement, des électrodes de sulfure de cobalt sélectionnées ont été utilisées comme contre-électrode dans des cellules solaires à pigment photosensible (verre/FTO/TiO<sub>2</sub>||colorant N719||électrolyte contenant I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>||CoS/FTO/verre). Nous

avons d'abord déterminé la valeur des différentes résistances et capacités de ces cellules, puis nous avons mesuré leurs propriétés photovoltaïques. Un rendement maximal de 6,9% a été obtenu avec l'électrode préparée avec un temps de déposition de 15 min (450 cycles, 1 s de pulse et 1 s de pause). Cette cellule solaire a démontré une faible résistance de transfert de charge à l'interface contre-électrode/électrolyte, due à une grande surface active de l'électrode, et fort probablement à une proportion élevée de CoS à la surface. Cette cellule est caractérisée par la plus grande valeur de potentiel en circuit ouvert (0,68 V) et de densité de courant géométrique (13,8 mA cm<sup>-2</sup>).

Ce travail a démontré l'impact significatif de la contre-électrode (résistance de transfert de charge) sur les performances d'une cellule solaire. Malgré l'oxydation partielle de la surface des films de sulfure de cobalt, la meilleure cellule a démontré des résultats de conversion intéressants de près de 7%. Ces résultats sont prometteurs pour l'avenir des électrodes de sulfure de cobalt.

#### 4.1 Travaux Futurs

Afin d'améliorer la performance des électrodes de sulfure de cobalt, il est nécessaire de réduire la présence d'oxyde à leur surface. Pour ce faire, il existe quelques techniques de modification de surface, mais la plus favorable selon nous serait de réaliser l'électrodéposition du matériau sous atmosphère d'argon pour se soustraire de la présence d'oxygène dans le bain de déposition. Les résultats préliminaires obtenus très récemment dans notre laboratoire confirment la pertinence de cette voie de développement des électrodes. En effet, la voltampérométrie cyclique montre que la densité de courant cathodique géométrique peut être accrue de façon significative (1,7x) avec 20 minutes de barbotage à l'argon précédant la déposition du film catalytique sur un substrat de plastique conducteur (pH 9, 900 cycles, 1 s de pulse et 1 s de pause)<sup>101</sup>. La recherche se poursuit. Le plastique offre la possibilité de faire des électrodes pouvant faire partie de cellules solaires flexibles.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Environnement Canada : Rapport d'inventaire national 1990-2014 : sources et puits de gaz à effet de serre au Canada : <http://www.ec.gc.ca/ges-ghg/default.asp?lang=Fr&n=662F9C56-1> (consulté 14 avril 2016).
2. Environnement et changement climatique Canada, Changements climatiques : <http://www.ec.gc.ca/cc/Default.asp?lang=Fr&n=9853BFC5-1> (consulté 14 avril 2016).
3. Planétoscope, conso global : <http://www.planetoscope.com/Source-d-energie/229-consommation-mondiale-d-energie-en-tep-.htmlBp> (consulté 10 avril 2016).
4. Bp statistical review of world energy June 2015: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf> (consulté 20 avril 2016).
5. Centre d'actualités de l'ONU, La population mondiale : <http://www.un.org/apps/newsFr/storyF.asp?NewsID=30521#.VmB-YPkveM9> (consulté 25 mars 2016).
6. C. Starr, M. F. Searl et S. Alpert, *Energy sources: A realistic outlook*, Science, 256, p. 981-987 (1992).
7. Hydro-Québec, Énergie éolienne : <http://www.hydroquebec.com/comprendre/eolienne/index.html> (consulté 26 avril 2016).
8. Hydro-Québec, Géothermie : <http://www.hydroquebec.com/residentiel/mieux-consommer/chauffage/geothermie/> (consulté 26 avril 2016).
9. Y. Perrier, *Géothermie : identifier*, La maîtrise de l'énergie, 23, p. 16-18 (2008).
10. B. Marsan, *Une cellule photovoltaïque électrochimique originale pourrait faire sa place au soleil*, La maîtrise de l'énergie, 23, p. 27-30 (2008).
11. E. Becquerel, *Mémoire sur les effets électriques produits sous influence des rayons solaires*, C. R. Acad. Sci., 9, p. 561-567 (1839).
12. W. Smith, *Effect of light on selenium during the passage of an electric current*, Nature, 7, p. 303-303 (1873).

13. W.G. Adams et R.E. Day, *The action of light on selenium*, Proc. R. Soc. London, 25, p. 113-117 (1876).
14. R. S. Ohl, *Light-sensitive electric device*, United States Patent US2402662 A, (1941).
15. M. Grätzel, *Powering the planet*, Nature, 403, p. 363-371 (2000).
16. NREL, National center for photovoltaics,  
[http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg) (consulté 10 mars 2016).
17. K. Rajeshwar, *Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry*, Encyclopedia of electrochemistry, 6, p. 1-50 (2002).
18. P. W. Atkins, *Éléments de chimie physique*, De Boeck Université, 2<sup>e</sup> ed. (1998).
19. A. M. Anghel, *Nouvelle méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique*, Mémoire, département de chimie, UQAM (2009).
20. S. De Wolf, A. Descoeudres, Z. C. Holmann et C. Ballif, *High-efficiency silicon heterojunction solar cells: A review*, Green, 2, p. 7-24 (2012).
21. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems with support of PSE AG *Photovoltaics Report*, p.1-43 (2016).
22. R. W. Miles, G. Zoppi et I. Forbes, *Inorganic photovoltaic cells*, Materials Today, 10, p. 20-27 (2007).
23. D. Wei et G. Amaratunga, *Photoelectrochemical cell and its applications in optoelectronics*, Int. J. Electrochem. Sci., 2, p. 897-912 (2007).
24. S. Licht, *A description of energy conversion in electrochemical solar cells*, Nature, 330, p.148-151 (1987).
25. M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature, 414, p. 338-344 (2001).
26. H. Gerischer et J. Gobrecht, *On the power-characteristics of electrochemical solar cells*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 80, p. 327-330 (1976).
27. B. J. Tufts, I. L. Abrahams, P.G. Santangelo, G. N. Ryba, L.G. Casagrande et N.S. Lewis, *Chemical modification of n-GaAs electrodes with Os<sup>3+</sup> gives a 15% efficient solar cell*, Nature, 326, p. 861-863 (1987).
28. S. Licht et D. Peramunage, *Efficient photoelectrochemical solar cells from electrolyte modification*, Nature, 345, p. 330-333 (1990).
29. R. Qin, W. Li, C. Li, C. Du, C. Veit, H.-F. Schleiermacher, M. Andersson, Z. Bo, Z. Liu, O. Inganäs, U. Wuerfel et F. Zhang, *A planar copolymer for high efficiency polymer solar cells*, J. Am. Chem. Soc., 131, p. 14612-14613 (2009).

30. S. Nam, S. G. Hahm, H. Han, J. Seo, C. Kim, H. Kim, S. R. Marder, M. Ree et Y. Kim, *All-Polymer Solar Cells with Bulk Heterojunction Films Containing Electron-Accepting Triple Bond-Conjugated Perylene Diimide Polymer*, *Sustainable Chem. Eng.*, 4, p. 767–774 (2016).
31. M. C. Scharber, D. Mühlhacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger et C. J. Brabec, *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-Towards 10% energy-conversion efficiency*, *Adv. Mater.*, 18, p. 789-794 (2006).
32. B. O'regan et M. Gratzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*, *Nature*, 353, p. 737-740 (1991).
33. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo et H. Pettersson, *Dye-sensitized solar cells*, *Chem. Rev.*, 110, p. 6595-6663 (2010).
34. F. O. Lenzmann et J. M. Kroon, *Recent advances in dye-sensitized solar cells*, *Advances in OptoElectronics*, 2007, p.1-10 (2007).
35. M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells*, *J. Photochemistry and Photobiology*, 4, p. 145-153 (2003).
36. A. Jena, S. P. Mohanty, P. Kumar, J. Naduvath, V. Gondane, P. Lekha, J. Das, H. K. Narula, S. Mallick, P. Bhargava, *Dye sensitized solar cells: A review*, *Transaction of the Indian Ceramic Soc.*, 71, p. 1-16 (2012).
37. M. Grätzel, *Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells*, *Current opinions in colloid and interface science*, 4, p. 314-321 (1999).
38. T. Yamaguchi, T. Nobuyuki, D. Matsumoto et H. Arakawa, *Highly efficient plastic substrate dye-sensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO<sub>2</sub> photoelectrodes*, *Chem. Commun.* 45, p. 4767-4769 (2007).
39. N. N. Bwana, *Effects of morphology of the electrode nanostructures on the performance of dye-sensitized solar cells*, *Nano Res.*, 1, p.483-489 (2008).
40. M. Saito et S. Fujihara, *Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells*, *Energy Environ. Sci.*, 1, p. 280-283 (2008).
41. B. Onwona-Agyeman, S. Kaneko, A. Kumara, M. Okuya, K. Murakami, A. Konno et K. Tennakone, *Sensitization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> films with indoline dyes*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, p.20-23 (2005).
42. P. Guo et M.A. Aegerter, *Ru(II) sensitized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solar cell made by the sol-gel process*, *Thin Solid Films*, 351, p. 290-294 (1999).

43. R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel et U. Bach, *Quantum dot sensitization of organic-inorganic hybrid solar cells*, J. Phy. Chem. B, 106, p. 7578–7580 (2002).
44. T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka et S. Uchida, *High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes*, J. Am. Chem. Soc., 126, p. 12218–12219 (2004).
45. S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, P. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida et M. Grätzel, *High efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> electrode thickness*, Adv. Mater., 18, p. 1202–1205 (2006).
46. C.-W. Lee, H.-P. Lu, C.-M. Lan, Y.-L. Huang, Y.-R. Liang, W.-N. Yen, Y. C. Liu, E. W. Diau et C.Y. Yeh, *Novel zinc porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells: synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties*, Chem. Eur. J., 15, p. 1403-1413 (2009).
47. R. B. M. Koehorst, G. K. Boschloo, T. J. Savenije, A. Goossens et T. J. Schaafsma, *Spectral sensitization of TiO<sub>2</sub> substrates by monolayers of porphyrin heterodimers*, J. Phys. Chem. B, 104, p. 2371-2377 (2000).
48. Y. Liu, N. Xiang, X. Feng, P. Shen, W. Zhou, C. Weng, B. Zhao et S. Tan, *Thiophene-linked porphyrin derivatives for dye-sensitized solar cells*, Chem. Commun., 18, p. 2499-2501 (2009).
49. W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada et S. Yanagida, *Fabrication of quasi-solid-state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells using low molecular weight gelators*, Chem. Lett., 12, p. 1241–1242 (1998).
50. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M.K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi et M. Grätzel, *A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitized and polymer gel electrolyte*, Nat. Mater., 2, p. 402-407 (2003).
51. M. G. Kang, K. M. Kim, K. S. Ryu, S. H. Chang, N.-G. Park, J. S. Hong et K.-J. Kim, *Dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells using polymer gel electrolytes based on PVdF-HFP*, J. Electrochem. Soc., 151, p. E257-E260 (2004).
52. N. Mohmeyer, P. Wang, H.-W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, *Quasi-solid-state dye sensitized solar cells with 1,3:2,4-di-O-benzylidene-D-sorbitol derivatives as low molecular weight organic gelators*, J. Mater. Chem., 14, p.1905-1909 (2004).

53. E. Stathatos, P. Lianos, A. S. Vuk et B. Orel, *Optimization of a quasi-solid-state dye-sensitized photoelectrochemical solar cell employing a ureasil/sulfolane gel electrolyte*, Adv. Funct. Mater, 14, p.45-48 (2004).
54. J. H. Park, K. J. Choi, S. W. Kang, Y. S. Kang, J. Kim et S.S. Lee, *Solid-state oligomer electrolyte with amine-acid interaction for dye-sensitized solar cells*, J. Power Sources, 183, p.812-816 (2008).
55. M. Zistler, C. Schreiner, P. Wachter, P. Wassercheid, D. Gerhard et H. J. Gores, *Electrochemical characterization of 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate and measurement of triiodide diffusion coefficients in blends of two ionic liquids*, Int. J. Electrochem. Sci., 3, p. 236-245 (2008).
56. C. Zafer, K. Ocakoglu, C. Ozsoy et S. Icli, *Dicationic bis-imidazolium molten salts for efficient dye-sensitized solar cells: Synthesis and photovoltaic properties*, Electrochim. Acta, 54, p. 5709-5714 (2009).
57. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer et M. Grätzel, *Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies*, Nature, 395, p. 583-585 (1998).
58. B. Mahrov, A. Hagfeldt, F. Lenzmann et G. Boschloo, *Comparison of Charge Accumulation and Transport in Nano structured Dye-Sensitized Solar Cells with Electrolyte or CuSCN as Hole Conductor*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 88, p. 351-362 (2005).
59. M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, *An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells*, Nature Chem., 2, p. 385-389 (2010).
60. A. Kay et M. Grätzel, *Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 44, p. 99-117 (1996).
61. M. Wang, A. M. Anghel, B. Marsan, N.-L. Cevy Ha, N. Pootrakulchote, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, *CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells*, J. Am. Chem. Soc., 131, p. 15976-15977 (2009).
62. T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy et M. Grätzel, *Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes*, J. Electrochem. Soc., 153, p. 2255-2261 (2006).

63. K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai et S. Yanagida, *Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye-sensitized solar cells*, Chem. Lett., 32, p. 28–29 (2003).
64. J. E. Trancik, Barton et S. C. Hone, *Transparent and Catalytic Carbon Nanotube Films*, Nano Lett., 8, p. 982–987 (2008).
65. H. Anwar, A.E. George et I.G. Hill, *Vertically-aligned carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells*, Sol. Energy, 88, p. 129–136 (2013).
66. J. D. Roy-Mayhew, D. J. Bozym, C. Punckt et I. A. Aksay, *Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells*, ACS Nano, 4, p. 6203–6211 (2010).
67. S. Satapathi, H. S. Gill, S. Das, L. Li, L. Samuelson, M. J. Green et J. Kumar, *Performance enhancement of dye-sensitized solar cells by incorporating graphene sheets of various sizes*, Appl. Surf. Sci. 314, p. 638–641 (2014).
68. Z. Li, B. Ye, X. Hu, X. Ma, X. Zhang et Y. Deng, *Facile electropolymerized-PANI as counter electrode for low cost dye-sensitized solar cell*, Electrochem. Commun., 11, p. 1768–1771 (2009).
69. J. Wu, Q. Li, L. Fan, Z. Lan, P. Li, J. Lin et S. Hao, *High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells*, J. Power Sources, 181, p. 172–176 (2008).
70. J. Xia, L. Chen et S. Yanagida, *Application of polypyrrole as a counter electrode for a dye-sensitized solar cell*, J. Mater. Chem., 21, p. 4644–4649 (2011).
71. Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada et S. J. Yanagida, *A  $I^-/I_3^-$  redox reaction behavior on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells*, Photochem. Photobiol., 164, p. 153–157 (2004).
72. K.-M. Lee, W.-H. Chiu, H.-Y. Wei, C.-W. Hu, V. Suryanarayanan, W.-F. Hsieh et K.-C. Ho, *Effects of mesoscopic poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films as counter electrodes for dye-sensitized solar cells*, Thin Solid Films, 518, p. 1716–1721 (2010).
73. J. Burschka, V. Brault, S. Ahmad, L. Breau, M. K. Nazeeruddin, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, *Influence of the counter electrode on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a disulfide/thiolate redox electrolyte*, Energy Environ. Sci., 5, p. 6089–6097 (2012).



74. K. Saranya, M. Rameez et A. Subramania, *Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells- An overview*, Euro. Polym. J., 66, p. 207-227 (2015).
75. J.-Y. Lin et J.-H. Liao, *Mesoporous electrodeposited-CoS film as a counter electrode catalyst in dye-sensitized solar cells*, J. Electrochem. Soc. 159, p. D65–D71 (2012).
76. H. Sun, D. Qin, S. Huang, X. Guo, D. Li, Y. Luo et Q. Meng, *Dye-sensitized solar cells with NiS counter electrodes electrodeposited by a potential reversal technique*, Energy Environ. Sci., 4, p. 2630–2637 (2011).
77. X. Shuai, W. Shen, Z. Hou, S. Ke, C. Xu et C. Jiang, *A versatile chemical conversion synthesis of Cu<sub>2</sub>S nanotubes and the photovoltaic activities for dye-sensitized solar cells*, Nanoscale Res. Lett., 9, p. 513 (2014).
78. G. Hodes, J. Manassen et D. Cahen, *Electrocatalytic Electrodes for the Polysulfide Redox System*, J. Electrochem. Soc., 127, p. 544-549 (1980).
79. B. Marsan et B. Bourguignon, *Electrode having a CoS layer thereon, process or preparation and uses thereof*, Canadian Patent CA 2,544,073 A1 (2007); United States Patent US 7,626,117 B2 (2009).
80. P. K. Basu et P. Pramanik, *Solution growth technique for deposition of cobalt sulphide thin film*, J. Mater. Sci. Lett., 5, p. 1216-1218 (1986).
81. Z. Yu, J. Du, S. Guo, J. Zhang et Y. Matsumoto, *CoS thin films prepared with modified chemical bath deposition*, Thin Solid Films, 415, p. 173-176 (2002).
82. J.-Y. Lin, J.-H. Liao et S.-W. Chou, *Cathodic electrodeposition of highly porous cobalt sulfide counter electrodes for dye-sensitized solar cells*, Electrochim. Acta, 56, p. 8818-8826 (2011).
83. Y. Xiao, G. Han, Y. Chang, Y. Zhang et J.-Y. Lin, *Cobalt sulfide counter electrodes enhanced by a hydro-thermal treatment for use in platinum-free dye-sensitized solar cells*, Mater. Res. Bull., 68, p. 9-15 (2015).
84. Y. Xiao, J. Wu, J.-Y. Lin, S.-Y. Tai et G. Yue, *Pulse electrodeposition of CoS on MWCNT/Ti as a high performance counter electrode for a Pt-free dye-sensitized solar cell*, J. Mater. Chem. A, 1, p. 1289-1295 (2013).
85. J.-Y. Lin, Y.-T. Tsai, S.-Y. Tai, Y.-T. Lin, C.-C. Wan, Y.-L. Tung et Y.-S. Wu, *Pulse-Reversal Deposition of Cobalt Sulfide Thin Film as Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells*, J. Electrochem. Soc., 160, p. D46-D52 (2013).
86. M. Philias et B. Marsan, *FTIR spectroscopic study and thermal and electrical properties of polymer electrolytes containing a cesium thiolate/disulfide redox couple*, Electrochim. Acta, 44, p. 2351- 2363 (1999).

87. J.-K. Lee, B.-H. Jeong, S.-I. Jang, Y.-G. Kim, Y.-W. Jang, S.-B. Lee et M.-R. Kim, *Preparations of TiO<sub>2</sub> pastes and its application to light-scattering layer for dye-sensitized solar cells*, J. Ind. Eng. Chem., 15, p. 724-729 (2009).
88. Protection Cathodique, Généralité sur la corrosion aqueuse et la protection cathodique. Cefracor-CFPC: <http://www.protectioncathodique.net/la-corrosion-aqueuse.php> (consulté 15 septembre 2015).
89. P. T. Kissinger et W. R. Heineman, *Cyclic voltammetry*, J. Chem. Educ., 60, p. 702-706 (1983).
90. Y. Diab, *Étude et modélisation des supercondensateurs*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard- Lyon 1 (2008).
91. H. Girault, *Électrochimie physique et analytique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2<sup>e</sup> ed., p. 488-489 (2007).
92. R. S. Nicholson, *Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics*, Anal. chem., 37, 1357-1355 (1965).
93. D. Ayme-Pierrot et S. Schougaard, *La spectroscopie d'impédance complexe*, p.1-26 (2010).
94. A.J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical methods*, John wiley et sons, inc, 2<sup>e</sup> ed., p. 374-386 (2001).
95. N. P. Benekohal et G. P. Demopoulos, *Electrophoretically self-assembled mixed metal oxide-TiO<sub>2</sub> nano-composite film structures for photoelectrochemical energy conversion: Probing of charge recombination and electron transport resistances*, J. Power Sources, 240, p. 667-675 (2013).
96. Photoelectron Spectroscopy: [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Spectroscopy/PhotoelectronSpectroscopy/Photoelectron\\_Spectroscopy%3A\\_Theory](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/PhotoelectronSpectroscopy/Photoelectron_Spectroscopy%3A_Theory) (consulté 18 novembre 2015).
97. R. Paynter, *XPS Theory*, INRS-ÉMT (2009).
98. J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhay, P. Dhamelincourt et F. Fillaux, *Spectrométrie Raman*, Technique de l'ingénieur, P2865 (1999).
99. G. S. Bumbrah et R. M. Sharma, *Raman spectroscopy-Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse*, Egypt J. Forensic Sci. (2015).
100. A. Eloi, *Introduction à la spectroscopie UV-Visible*, Culture Sciences-Chimie (2012).
101. A. Boussaid, C. Sauvé et B. Marsan, *Étude des propriétés électrocatalytiques de films de sulfure de cobalt électrodéposés sur un plastique conducteur*, Projet de fin d'études, UQAM (2016).